PASC
TP
755
B64

UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00024876 5

Presented to
The Library
of the
University of Toronto
by
Professor J.W.Bain

Die Verwerthung
der
ausgebrauchten Gasreinigungsmassen.

J. Watson Bain

Die Verwerthung

der

ausgebrauchten Gasreinigungsmassen

auf

Blutlaugensalz, Ammoniak- und Rhodanverbindungen.

Nebst einem Anhang

enthaltend

die neuen Methoden der nassen Cyangewinnung aus Leuchtgas.

Von

FRANZ BÖSSNER

Ingenieur, Chemiker der städtischen Gaswerke Wien.

Mit 11 Figuren im Text.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1902.

TP
755
B64

646514
26. 11. 52

Verlags-Nr. 799.

K. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme in Wien.

Vorwort.

Die Literatur über die Verwerthung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen ist äusserst dünn gesät. Die Fabriken halten selbstverständlich ihre Methoden geheim, und dem Unwesen durch anonyme Annoncen ist Thür und Thor geöffnet, und Mancher erkennt zu spät, dass er sein gutes Geld für ein schlechtes oder unvollständig mitgetheiltes Verfahren ausgegeben hat. Auch aus der Patentliteratur lässt sich, wie die mitgetheilten Beispiele zeigen, nicht allzuviel Weisheit schöpfen. Ich hatte Gelegenheit, längere Zeit als Chemiker und Betriebsleiter einer derartigen Fabrik thätig zu sein und hoffe, in meinen Darbietungen so viel gebracht zu haben, als zu einem erfolgreichen Arbeiten nothwendig ist, und besonders scharf jene Hindernisse charakterisirt zu haben, über die manche Verfahren eben nicht hinwegkommen können.

Sollte das Büchlein wenigstens zeitweise einem der Herren, die neu in diese für die übrige Mitwelt so scharf abgeschlossene Fabrication treten, als Rathgeber dienlich sein, so wäre sein Zweck erfüllt. Zum Schlusse muss ich noch dankbarst aller jener Herren und Unternehmungen gedenken, die mich durch Ueberlassung von Zeichnungen und Broschüren unterstützten.

Wien, im August 1901.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Chemische Formeln und Umrechnungsfactoren	1
I. Einleitung	3
a) Herkunft der Massen	3
b) Ursache der grossen Nachfrage nach Cyanverbindungen	15
II. Analyse der Massen	17
Ihre Bewerthung und Lagerung	26
III. Verarbeitung der Massen	29
a) Geschichtliches	29
b) Allgemeines	31
1. Extraction des Schwefels	32
2. Ammoniak und Ferrocyanverbindungen werden getrennt gewonnen	37
α) Aussüssen der Massen	37
β) Verarbeitung der durch das Aussüssen erhaltenen Laugen, Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak, concentrirtem Ammoniakwasser und Salmiak	41
γ) Aufschliessen der unlöslichen Ferrocyanverbindungen in den ausgesüssten Massen mittelst Rührwerken und Filterkästen	52
c) Weiterverarbeitung der Rohlaugen	62
α) Ausfällen mit Eisensalzen	63
β) Ausfällen mit Ammoniaksalzen	65
γ) Fällung mit Chlorkalium	68
d) Feinlaugen	70
e) Krystallisation	70
f) Verarbeitung der Rohlaugen auf Ferrocyannatrium	72
g) Rhodangewinnung	73
h) Directes Aufschliessen der Massen ohne vorhergehendem Aussüssen	74
i) Beschreibung des Situationsplanes	75
k) Anführung einiger auf Gasmassenverarbeitung bezüglicher Patente	77

Seite

IV. Cyangewinnung aus Leuchtgas auf nassem Wege . . . 81
Erster Vorschlag, nasse Reinigung betreffend 81
Verfahren in Croix 82
Patent Dr. Knublauch 84
Patent Foulis 87
Verfahren im Gaswerke Beckton 88
Patent Dr. Bueb 89
Verarbeitung der Schlämme 92

Chemische Formeln und Umrechnungsfactoren.

Cyanwasserstoff, Blausäure, HCN. Farblose Flüssigkeit, siedet bis 26·5° C., erstarrt bei 15° C., in Wasser leicht löslich.

Ammoniumcyanid, Cyanammonium, NH_4CN, krystallisirt in farblosen Würfeln, verdampft schon bei 36° C.

Rhodanammonium, Schwefelcyanammonium, NH_4SCN. Weisse Blättchen in Wasser sehr leicht löslich bei 20° C., löst 1 Wasser 1·62 NH_4SCN. 1 $NH_4SCN = 0·2237\ NH_3$.

Ammoniak, NH_3. Farbloses Gas, in Wasser äusserst leicht löslich (bei 15° C. mehr als das 700fache dem Volumen nach). Man kann Lösungen bis 36% NH_3 (bei 14° C.) erhalten. 1 $NH_3 = 1·647\ CaO$.

Ammoniumsulfat. schwefelsaures Ammoniak, $(NH_4)_2SO_4$. Rhombische farblose Krystalle, zersetzen sich bei 280° C., in 100 Wasser sind bei 0° C. 71 Theile, bei 100° C. 97·5 Theile löslich. 1 $(NH_4)_2SO_4 = 0·2575\ NH_3$, 1 $NH_3 = 3·8823\ (NH_4)_2SO_4$.

Chlorammonium, Salmiak, NH_4Cl. Krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern. 100 Wasser lösen bei 0° C. 28·40, bei 110° C. 77·24 Theile. 1 $NH_4Cl = 0·3177\ NH_3$, 1 $NH_3 = 3·1470\ NH_4Cl$, 1 $NH_4Cl = 0·6822\ HCl$. 1 $HCl = 1·4657\ NH_4Cl$. 1 NH_3 neutralisirt 2·147 HCl.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, gelbblausaures, Kali, Blaukali. $K_4FeCy_6 . 3\ H_2O$. Krystallisirt monoklin, scheinbar tetragonal, ist spaltbar, verwittert nicht, enthält:

13·25% *Fe*, 37·02% *K*, 36·96 *CN*, 12·77 H_2O. 1 $K_4 Fe Cy_6$ 3 H_2O = 0·6540 $K_2 CO_3$ = 0·5308 KOH = 0·5023 $Na_2 CO_3$ = 0·3791 $NaOH$ = 0·2654 *CaO*.

Ferrocyannatrium, gelbblausaures Natron, Blaunatron, $Na_4 Fe Cy_6$. 10 H_2O, hellgelbe, durchsichtige, spröde Krystalle, nicht spaltbar, verwittert leicht. 1 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O, = 1·1469 $Na_4 Fe Cy_6$. 10 H_2O, 1 $Na_4 Fe Cy_6$ 10 H_2O = 0·87191 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O.

Ferrocyancalcium $Ca_2 Fe Cy_6$. 12 H_2O. Krystallisirt in triklinen Prismen. 1 Theil löst sich bei 90° C. in 0·66 Theilen Wasser.

Berlinerblau, Ferriferrocyanid, $Fe_7 Cy_{18}$, dunkelblau, hält energisch Wasser zurück. An der Luft erhitzt, verglimmt es zu $Fe_2 O_3$, entsteht durch Fällen von Ferrocyansalzen mit überschüssigen Ferrisalzen. 3 $K_4 Fe Cy_6$ + 2 $Fe_2 Cl_6$ = $Fe_7 Cy_{18}$ — 12 KCl | 1 $Fe_7 Cy_{18}$ = 1·47209 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O, 1 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O = 0·6793 $Fe_7 Cy_{18}$.

Ferrocyancalciumammonium, Ammoniumdoppelsalz, $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$. Weisser Körper, meist Stich ins Grüne, schwer löslich (1 *l* Wasser von 25° C. 3·75 *g*) enthält: 13·98% *Ca*, 11·80% NH_3 (12·50% NH_4) 19·44% *Fe*, 54·16% *CN*. 1 $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$ = 1·4652 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O = 1·6808 $Na_4 Fe Cy_6$ 10 H_2O. 1 $K_4 Fe Cy_6$ 3 H_2O braucht zur Ueberführung in $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$ und Wiederumwandlung in $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O: 0·08057 NH_3, 0·17298 HCl, (respective 0·25355 $NH_4 Cl$) 0·1327 *CaO*. 0·6540 $K_2 CO_3$. 1 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O = 0·68246 $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$.

Ferrocyancalciumkalium, Kaliumdoppelsalz $Ca K_2 Fe Cy_6$ Schwach gelblicher Körper, schwer löslich (1 *l* Wasser von 25° C. 6·36 *g*) 1 $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O braucht zur Ueberführung in $Ca K_2 Fe Cy_6$ und Rückführung in $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O: 0·35308 KCl, 0·32701 $K_2 CO_3$.

Bemerkung. In sämmtlichen Ausführungen sind die Ferrocyangehalte immer als $K_4 Fe Cy_6$. 3 H_2O angegeben (oft der Kürze halber nur als Blaukali bezeichnet), auch wenn thatsächlich Berlinerblau oder Ferrocyancalcium u. s. f. vorliegt. Bei Ausnahmen ist dies ausdrücklich angeführt.

Da die Fabriken meist auf gelbes Blutlaugensalz arbeiten, so ist es für dieselben aus Rücksichten auf den Betrieb, als auch behufs rascher Inventuraufnahme am vortheilhaftesten, alle Ferrocyanverbindungen, mögen sie sich wo immer und in was immer für einer Form vorfinden, als gelbes Blutlaugensalz ($K_4 Fe Cy_6 . 3 H_2O$) auszudrücken. Aus gleichen Gründen sind, wie schon angeführt, auch hier alle Ferrocyanverbindungen immer als $K_4 Fe Cy_6 . 3 H_2O$ ausgedrückt.

Die vorausgeschickten chemischen Formeln und Umrechnungsfactoren beschränken sich auf das allernothwendigste, sie stellen jene Zahlen dar, die man im Betriebe öfter benöthigt. Ein ausführliches Beschreiben der Eigenschaften der diversen Körper, sowie die zahlreichen Tabellen über Dichte, Procentgehalte etc., die man sonst in ähnlichen Werken findet, sind hier absichtlich weggelassen. Jedes grössere Lehrbuch der Chemie und Chemikerkalender gibt darüber genügend Aufschluss.

I. Einleitung.

a) Herkunft der Massen.

Als das zuletzt verwerthbar gewordene Nebenproduct der Gasindustrie erscheint die ausgebrauchte Reinigungsmasse. Bekanntlich hat der Gasfachmann, ehe er das Leuchtgas dem Consumenten liefern kann, vom Theer abgesehen, zwei Körper aus dem Gase abzuscheiden, das Ammoniak und den Schwefelwasserstoff, das erstere wird allgemein durch Condensation und Waschen des Gases mit Wasser entfernt, der letztere in früheren Zeiten mit Kalkmilch oder festem Kalkhydrat aus dem Gase abgeschieden. Die durch Croll und Laming eingeführte sogenannte Eisenreinigung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes basirt auf der Fähigkeit des Eisenoxydhydrates, sich mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung umzusetzen:

$$Fe_2(OH)_6 + 3\ H_2S = Fe_2S_3 + 6\ H_2O \qquad (1$$

und der Eigenschaft des gebildeten Schwefeleisens an der Luft Sauerstoff aufzunehmen, und unter gleichzeitiger Bindung von Wasser und Wärmeentwickelung seinen gesammten Schwefel als freien Schwefel nach folgender Umsetzung abzuscheiden:

$$Fe_2S_3 + 3\ H_2O + 3\ O_2 = Fe_2(OH)_6 + 3\ S. \qquad (2$$

Es ist klar, dass im Gegensatz zu Kalk eine Eisenoxydhydrathältige Masse infolge der obgenannten chemischen

Processe sehr oft zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Gase benützt werden kann, indem man dieselbe öfters regenerirt, d. h. nachdem sie sich in den sogenannten Reinigungskästen, auf Holzhorden lagernd, mit Schwefel gesättigt hat, an der Luft in flachen Schichten ausbreitet, öfters umschaufelt, wobei die in 2 angeführte Reaction vor sich geht.

Eine jedesmalige Regeneration der Masse führt natürlich zur Steigerung ihres Gehaltes an freiem Schwefel, gleichzeitig wird dadurch der relative Gehalt an Eisenoxydhydrat herabgesetzt, dasselbe ausserdem durch den Schwefel mehr und mehr eingehüllt, es treten Knollenbildungen auf, alles Umstände, die den Zutritt des Gases zum eigentlich wirksamen Körper der Masse, zum Eisenoxydhydrat, erschweren, so dass endlich der Moment eintritt, wo sich die Gasanstalt zur Ausscheidung dieser Massen, nachdem sie sich gewöhnlich auf 30 bis 40% an freiem Schwefel angereichert haben, gezwungen sieht, und dieselbe durch frische ersetzt. Als solche frische Masse ist natürlich jeder Körper verwendbar, der Eisenoxydhydrat in genügender Menge und auch in entsprechender Vertheilung besitzt, um dem Gase grosse Oberfläche und leichten Durchgang zu bieten. Als solche Körper stehen in Verwendung: Kiesabbrände, da dieselben fast das ganze Eisen als Eisenoxyd enthalten, welches schwer vom Schwefelwasserstoff angegriffen wird, so erreichen sie ihre volle Reactionsfähigkeit erst nach mehrmaligem Regeneriren, bis sich das Eisenoxyd allmählich hydratisirt hat.

Weiters natürliche Eisenerze, besonders wichtig davon sind die sogenannten Raseneisenerze, die ein inniges Gemenge von hydratischem Eisenoxyd und organischer Substanz darstellen (jedenfalls vegetativer Thätigkeit ihren Ursprung verdanken), ausserdem aber noch verschiedene andere accessorische Bestandtheile enthalten. Sie weisen je nach ihrer Herkunft 40 bis 86% $Fe_2(OH)_6$ auf. Nachfolgend die Zusammensetzung eines solchen Raseneisenerzes (von Dauber in Bochum) nach Leybold Journ. Gasb. 1890.

Fe_2O_3	33·69%
H_2O	47·06%
Glühverlust (org. Substanz)	15·23%
Thon und Sand	2·74%
$CaCO_3$	1·12%
	99·84%

Der Gehalt an organischer Substanz bedingt die lockere, für die Gasreinigung besonders werthvolle Beschaffenheit dieser Massen, deren Fundorte in der Lausitz, Niederschlesien, Mark Brandenburg, am Niederrhein, kurz in den grossen norddeutschen Niederungen zu suchen sind.

Rückstände aus chemischen Fabriken (z. B. von der Reduction des Nitrobenzols), auch ein grosser Theil der unter dem Namen „alkalisirtes Eisenoxydhydrat" (Luxmasse) in den Handel kommenden Reinigungsmasse, stellt nur die ausgelaugten und getrockneten Rückstände von der Verarbeitung des Beauxits dar, daher speciell diese Massen ausser Eisenoxydhydrat noch einen grossen Theil der Kieselsäuse des Beauxits, Titansäure und Verbindungen von Natron mit Kieselsäure und Thonerde enthalten.

Die ursprünglichen Luxmassen wurden nach einem Vortrage von Lux (Journ. Gasb. 1882. S. 589) durch Fritten von gemahlenem natürlichen Eisenerz mit Soda und nachherigem Auslaugen mit Wasser erhalten. Schliesslich wird bei gelinder Temperatur getrocknet. Diese Operationen sollen bezwecken, dass das gesammte Eisen in feinster Vertheilung als Eisenoxydhydrat vorhanden ist (70 bis 80%) ein Rest von Soda (circa 5%). der absichtlich in der Masse gelassen wird, soll die Schwefelwasserstoffabscheidung begünstigen. und ausserdem eine Art feuersichere Imprägnation bilden, so das die Masse trotz rascher Regeneration nicht zur Entzündung neigen soll. Die früher in den Gasanstalten stark in Verwendung gestandene Deike'sche Masse, erhalten durch Vermengen schon oft gebrauchter Masse mit Eisenspänen unter Wasserzusatz und Erhitzen, wobei sich nach dem Schema: $S + Fe = FeS$. Schwefeleisen bildete, das durch

Regeneration an der Luft sich in Eisenoxydhydrat verwandelte, und den Nachtheil hatte, gleich vom Anfange an mit circa 20% Schwefel belastet zu sein, sonst aber gut wirkte, wird jetzt, wenigstens in grösseren Werken, wohl kaum mehr verwendet.

Nach den bisherigen Erörterungen sollte nun ausgebrauchte Gasreinigungsmasse im Wesentlichen ein Gemenge von freiem Schwefel und Eisenoxydhydrat darstellen, dies ist aber keineswegs der Fall, vielmehr laufen neben der Hauptreaction, der Abscheidung des Schwefelwasserstoffes noch einige andere Reactionen nebenher, die einen mehr oder weniger grossen Gehalt der ausgebrauchten Masse an Ammoniak-, Cyan- und Rhodan-Verbindungen, sowie an Eisensulfaten bedingen. Diese sollen im Nachfolgenden kurz behandelt werden. Nimmt man den Stickstoffgehalt der Kohlen in runden Zahlen mit 1 bis 1·6% an, so findet sich dieser Stickstoff in sämmtlichen Producten der trockenen Destillation der Steinkohle wieder, allerdings in sehr verschiedenen Mengen. Es ist das grosse Verdienst Dr. Knublauch's, der als Chemiker der Kölner städtischen Gaswerke zuerst in umfassender Weise diese Vertheilung des Stickstoffes feststellte, und darüber auch der Gasfachmänner-Versammlung in Köln (1896) berichtete.

Danach gingen z. B. vom Gesammtstickstoff zweier westphälischer Kohlensorten und einer Saarkohle in Procenten über:

	Westphälische Kohle I	Westphälische Kohle II	Saarkohle
In Coke . . .	30·0%	35·6%	63·9%
In Gas	50·0%	47·1%	16·1%
Ammoniak . .	11·90%	14·1%	15·9%
Cyan	1·80%	1·8%	4·1%
Theer	1·30%	1·4%	

Es ist also nur eine sehr geringe Menge des Gesammtstickstoffes, die in Cyanverbindungen übergeht, und jedenfalls hat man sich diese Cyanverbindungen nicht als primäre Spaltungsproducte der Kohle vorzustellen, obschon die

Cyanbildung einzig und allein in der glühenden Retorte vor sich geht, sondern nur als Resultat der Einwirkung von Ammoniak auf die glühenden Kohlenstofftheilchen. Es ist hier nicht der Ort, näher auf diese Reactionen einzugehen, ausführlicher findet sich darüber berichtet von E. Bergmann, Journ. Gasb. 1896, S. 117, 140, nach welchem jedenfalls folgende Umsetzung stattfindet:

$$C_2 + 2\,NH_3 = 2\,CNH + 2\,H_2.$$

Diese so gebildete Cyanwasserstoffsäure, die mit den anderen verunreinigenden Bestandtheilen des Gases (Theer, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure) die Retorte verlässt und bei entsprechend gesunkener Temperatur mit dem vorhandenen Ammoniak (so weit es die gleichzeitig vorhandene Kohlensäure zulässt) zu Cyanammonium $(NH_4\,CN)$ zusammentritt, verringert ihre Menge im Gase bis zum Eintritt in die Eisenreinigung auffallend wenig. Wohl treten Verluste durch Bildung von Rhodanammonium nach dem Schema:

$$(NH_4)_2\,S_2 + HCN = NH_4\,SH + \underbrace{NH_4\,SCN}$$

Rhodanammonium

als auch von Ferrocyanammonium $(NH_4)_4\,Fe\,Cy\,6)$ in den Condens und Waschapparaten auf (beide genannten Körper bleiben auch im Gaswasser gelöst). Die Hauptmasse des Cyans gelangt aber bis in die Eisenreinigung. Ursache dieser Erscheinung ist ausser der grossen Flüchtigkeit des $NH_4\,CN$ jedenfalls auch die Kohlensäure, die z. B. in den Waschapparaten (Skrubbern) ein Auswaschen der Cyanwasserstoffsäure als Cyanammonium verhindert und die Cyanwasserstoffsäure als solche weitertreibt. W. Leybold hat über diese Vertheilung des Cyans im Gase werthvolle Studien veröffentlicht (Journ. Gasb. 1890, S. 336 u. f.) und fand z. B. dass in einem Falle, wo das Gas $203{\cdot}4\,g\;HCN$ pro $100\,m^3$ in der Vorlage aufwies, sich in Procenten abgeschieden hatten:

In der Kühlung	8·02%
In dem Skrubber	6·55%
In der Reinigung	56·15%
Auf dem Wege bis zum Gasbehälter	19·55%
Im Behältergas verblieben	9·73%
	100·00%

In einem zweiten Falle, wo das Gas in der Vorlage 265·9 *g* *HCN* pro 100 m^3 aufwies, waren die Verhältnisse folgende: Es hatten sich abgeschieden:

In der Kühlung	3·76%
In dem Skrubber	1·62%
Im ersten Reiniger	45·09%
Im zweiten Reiniger	18·20%
Im dritten Reiniger	8·16%
Auf dem Wege zum Gasbehälter	7 67%
Im Behältergas verblieben	15·50%
	100·00%

vom Cyangehalte des Gases.

Ueber die chemischen Vorgänge nun, die in den Reinigerkästen zur Fixirung des Cyans führen, ist wenig bekannt. Leybold führt in der oben erwähnten Abhandlung den experimentellen Nachweis, dass unbedingt die Bindung des Cyans durch das Schwefeleisen *(FeS)* erfolgt, frische Massen, die nur Eisenoxydhydrat enthalten, vermögen Cyanwasserstoffsäure nicht zu binden, auch über die Form, in welcher das Cyan nach seiner Umsetzung mit *FeS* vorhanden ist, existiren keine durch Versuche erhärtete Theorien. Jedenfalls setzen sich diese unbekannten Cyaneisenverbindungen beim Regeneriren der Masse durch Oxydation in Berlinerblau, oder diesem sehr ähnliche Körper um.

Wenigstens fand Leybold, dass besonders bei hochprocentigen Massen Cyan und Eisen nicht im Verhältnis von Fe_7Cy_{18} wie beim normalen Berlinerblau (wenn auch ein Theil des Eisens durch Ammoniak ersetzt ist) zu einander stehen, während dies bei niedrigerprocentigen Massen fast durchwegs der Fall ist. Für den hier in Betracht kommenden

Fall der Verarbeitung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen kann man die darin enthaltenen Cyanverbindungen in drei Gruppen theilen.

Eintheilung der Cyanverbindungen in den Gasmassen.

Zur ersten Gruppe gehören diejenigen, welche sich mit Alkalihydroxyden zu Alkaliferrocyaniden umsetzen, also alle nach dem Schema des Berlinerblaus ($Fe_7 Cy_{18}$) zusammengesetzten, wenn auch ein Theil des Eisens durch NH_4 ersetzt ist, ihre Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Fe_7 Cy_{18} + 12\,KOH = 3\,K_4 Fe Cy_6 + 2\,Fe_2(OH)_6$$

und ferner jene, welche. wenn auch nicht das Verhältnis Eisen zu Cyan dem des Berlinerblaus entspricht, doch mit Alkalihydroxyden Ferrocyanide liefern. Deren Existenz ist natürlich insoweit hypothetisch, als sie noch nicht isolirt für sich dargestellt wurden, sondern nur aus verschiedenen Gründen (siehe z. B. oben die Beobachtung von Leybold) als vorhanden vermuthet werden. Ein gemeinsames charakteristisches Merkmal für sämmtliche in die erste Gruppe gehörenden Cyanverbindungen besteht darin, dass ihre alkalischen Auszüge mit angesäuerten Eisenoxydsalzlösungen einen Niederschlag von echtem Berlinerblau ($Fe_7 Cy_{18}$) liefern, der sämmtliches Cyan enthält. Die zweite Gruppe umfasst Cyanverbindungen, die in ihrem Habitus und Verhalten jenen der ersten Gruppe ähnlich sind, aber weder Ferrocyankalium noch Berlinerblau liefern. hierzu gehört z. B. das in alkalischen Auszügen von Gasmassen nachgewiesene Carbonylferrocyankalium, dem nach Müller (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1887. Nr. 8. S. 283) die Formel $K_3 Fe Cy_5 CO. 3{\cdot}5\ H_2O$, nach Mahla (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1889, Nr. 1, S. 111) $K_3 Fe Cy_5$ zukommt.

(Siehe darüber auch Rob. Gasch, Journ. Gasb. 1890, S. 304).

Dieser Körper liefert mit Eisenoxydsalzlösungen einen sehr schönen violetten Niederschlag, mit Kupfersalzen einen

papageigrünen, und kann man durch fractionirte Fällung mit Eisenoxydsalzen (nach Mahla) besser durch Ausfällung des Ferrocyans mit Zink oder Eisensulfat (nach Gasch) das Carbonylferrocyan vom Ferrocyan trennen, indem ersteres in Lösung bleibt, und nachträglich mit Eisenoxydsalzen als violetter Farbstoff gefällt wird. Da Carbonylferrocyanalkalien beim Eindampfen ihrer Lösungen sich zersetzen, ihr Cyangehalt also nicht als Blutlaugensalz gewonnen werden kann, so gehören sie unter die, für den Verarbeiter von Gasreinigungsmassen, werthlosen Cyanverbindungen. Uebrigens ist die Menge derartiger Verbindungen so gering, dass von einem pecuniären Nachtheile, der durch diese Cyanverluste bedingt wird, keine Rede sein kann.

Was von den in die dritte Gruppe gehörenden Cyanverbindungen nicht behauptet werden kann, das sind jene, die mit Eisensalzen keine Fällung liefern, die aber bei manchen analytischen Bestimmungsmethoden mit dem Ferrocyan zusammen gefunden werden, die Gasmasse also irrthümlich reichhaltiger erscheinen lassen (die infolge dessen auch besser bezahlt wird) und auf diese Weise direct grossen Nachtheil bringen können. Nachgewiesen erscheint das Vorkommen derartiger Cyanverbindungen durch eine Arbeit von Dr. Lubberger (Journ. Gasb. 1898, S. 124), der z. B. jedesmal sowohl das Gesammtcyan als auch die als Blau fällbaren Cyanverbindungen als $Fe_7 Cy_{18}$ ausgedrückt, bei neun Gasmassen folgende Ergebnisse erhielt:

Masse	Gesammtcyan	als Blau fällbar
I	10·44%	7·80%
II	9·49%	4·91%
III	11·12%	7·92—7·88%
IV	9·39%	6·52%
V	8·60%	6·96%
VI	9·50%	7·39%
VII	9·11%	7·16%
VIII	10·16%	7·90%
IX	9·03%	7·50%

Uebrigens bringt das Vorhandensein dieser nicht als Blau fällbaren Cyanverbindungen dann keinerlei Schaden mit sich, wenn man die Masse nach geeigneten Methoden, von denen später die Rede sein wird, untersucht, und danach bezahlt.

Rhodan und Ammoniak in den Gasmassen.

Ausser Cyan und Schwefelwasserstoff, für deren Abscheidung ja die Eisenreinigung bestimmt ist, kann aber bei nicht genügender Condensation und Waschung des Gases auch Ammoniak in die Reinigung gelangen, ein Umstand, der stets von einer Werthverminderung der Massen begleitet ist, indem sich, wie dies sowohl durch Experimente als auch durch die Erfahrungen in der Praxis erwiesen ist, an Stelle der werthvollen Cyanverbindungen die fast ohne Kaufwerth dastehenden Rhodanverbindungen bilden.

Es war Dr. Knublauch, der als erster (schon 1877) dieser Frage seine Aufmerksamkeit zuwendete, den vorhergenannten Zusammenhang zwischen Ammoniak und Rhodangehalt nachwies, und in Verfolg dieser Erkenntnis, durch ausgedehnteste Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase dazu gelangte, Massen bis zu mehr als 24% Ferrocyankalium (auf trockene Masse gerechnet) zu erhalten. Allerdings entstehen Rhodanverbindungen auch bei völliger Abwesenheit von Ammoniak (W. Leybold, Journ. Gasb. 1890, S. 336 u. f.), jedoch nur in Spuren. Bei ungenügender Waschung des Gases können diese auf Kosten der Cyanverbindungen entstandenen Rhodanverbindungen, die meist als wasserlösliches Rhodanammonium (NH_4CNS), in geringer Menge auch als unlösliches Eisenrhodanür ($Fe[SCN]_2$) vorhanden sind, 16 und mehr Procent erreichen. Genau dieselbe Wirkung wie Ammoniak haben natürlich die anderen Alkalien; Massen, die z. B. Aetznatron oder Soda enthalten, werden ebenfalls stark rhodanhältig, ja es kann bei solchen Massen sogar zur Bildung von Cyannatrium. Ferrocyannatrium kommen, Umstände, die deren Verarbeitung äusserst compliciren, indem sich der Cyangehalt dann in zwei Partien findet, im wässerigen

Auszug und im alkalischen. Hand in Hand mit einem solchen Rhodangehalt ausgebrauchter Massen geht oft ein hoher Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak $(NH_4)_2SO_4$, der zwei Umständen seine Entstehung verdanken kann. Erstens bilden sich bei der eingangs erwähnten Regeneration der Massen neben freiem Schwefel und Eisenoxydhydrat stets auch geringe Mengen Eisensulfate, die natürlich im Reinigerkasten mit dem dazutretenden Ammoniak sich in Ammoniumsulfat umsetzen. Die bedeutend grössere Menge jedoch stammt von der Oxydation des Rhodanammonium. Schon Scheitz beobachtete (Journ. Gasb. 1874, 833), dass sich in solchen Massen bei Erwärmung schwefligsaures Ammonium aus Rhodanammonium nach folgender Umsetzung bilde:

$$NH_4SCN + 2H_2O + 3O = (NH_4)_2SO_3 + CO_2$$

das schwefligsaure Salz oxydirt sich dann weiter zu dem schwefelsauren. Diese Umsetzung kann eintreten sowohl beim Regeneriren der Masse als auch beim Lagern, es braucht dazu nur die entsprechend höhere Temperatur. Dr. Burschell (Journ. Gasb. 1893, S. 7) hat auch eine bei der Regeneration vor sich gehende Rhodanbildung nachgewiesen, die ebenfalls bedingt ist durch ammoniakhältiges Gas, infolge dessen die Masse, mit NH_3 und H_2S noch beladen, durch die auftretende Regenerationswärme ihren Cyangehalt theilweise in Rhodan umsetzt.

Mechanische Beimengungen der Masse.

Ausser diesen durch rein chemische Vorgänge bedingten Bestandtheilen ausgebrauchter Massen enthalten dieselben oft noch Hobel- oder Sägespäne, die als Auflockerungsmittel zugesetzt werden, bei ungenügender Theerabscheidung Theer, auch Naphtalinkrystalle sind zu finden. Sägespäne und dergleichen verringern naturgemäss als Verdünungsmittel den Gehalt der Masse an werthvollen Bestandtheilen; Theer ist geradezu schädlich, da sich derartige Massen sehr schlecht auslaugen lassen, auch kann es nicht als Vortheil

bezeichnet werden, wenn Massen so mit Sägespänen versetzt sind, dass sie in den Auslaugegefässen schwimmen.

Da man als Gasmassen immer Körper von lockerer poröser Beschaffenheit verwendet, sich überdies bei der Schwefelabscheidung im Reinigerkasten Wasser bildet, die Masse oft unter Feuchthalten regenerirt wird, so kann es nicht wundernehmen, wenn in den Massen meist 20 bis 25% Wasser, oft noch mehr vorhanden ist.

Erzielung stark cyanhältiger Massen.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, dass es für Gasanstalten nicht allzuschwer sein kann, hoch cyanhältige Massen zu erzielen, denn ausser Wahl eines guten Rohmateriales sind die übrigen Massnahmen derartige, dass sie allein schon deshalb gefordert werden können, um ein allen Anforderungen entsprechendes Leuchtgas zu erzielen. Diese Massnahmen sind: Möglichst vollständige Befreiung des Gases von Theer und Ammoniak vor Eintritt in die Reinigung, Vermeidung zu grosser Wärmeentwickelung bei der Regeneration (daher in dünnen Schichten, wenn nöthig, unter Besprengung regeneriren) und Lagerung der Massen. Auch die zum Verkauf bestimmten Massen müssen vorher gut ausregenerirt sein. Denn durch Heisswerden der Massen können nicht nur, wie schon früher erwähnt, Rhodanverbindungen in schwefelsaures Ammoniak überführt werden, auch der bedeutend werthvollere Stickstoff der Cyanverbindungen geht ebenfalls in Ammoniumsulfat über. Wollen sich daher die Gasanstalten den nicht unbedeutenden Vortheil, der aus dem Verkauf ihrer alten Massen resultiren kann, nicht entgehen lassen, so müssen sie ihr aus dem Gase gewonnenes Cyan in möglichst concentrirter Form dem Käufer darbieten, denn schon sind, infolge der grossen Nachfrage nach Cyanverbindungen, Processe im Gange oder Entstehen begriffen, die deren Darstellung auf synthetischem Wege (meist aus Ammoniak) bezwecken. Ueber die Ursache dieser grossen Nachfrage sollen die folgenden Zeilen Aufklärung bringen.

b) Ursache der grossen Nachfrage nach Cyanverbindungen.

Die Gewinnung von Blutlaugensalz aus Gasreinigungsmassen hatte schon um die Jahre 1886/1888 den alten Schmelzprocess vollständig verdrängt, wenn auch einzelne Fabriken 10 Jahre und darüber (besonders in England und Oesterreich) hinaus an der ursprünglichen Fabrication festhielten. Der Bedarf an Cyanverbindungen (Cyankalium) wurde enorm gesteigert, als 1889 der Mac Arthur Forrest-Process zur Goldgewinnung in Transvaal eingeführt wurde, der Cyankalium, respective Cyannatrium zu seiner Durchführung in grossen Mengen benöthigt. Die chemische Industrie sah sich plötzlich vor die Aufgabe gestellt, ausser den bisherigen Abnehmern (Galvanoplastische Fabriken, Färbereien Druckereien etc.) auch dieser neuen riesigen Nachfrage zu genügen; als einziges Ausgangsmaterial lagen die ausgebrauchten Gasreinigungsmassen vor, die auf gelbes Blutlaugensalz ($K_4 Fe Cy_6 3 H_2 O$) verarbeitet und weiterhin durch Schmelzen mit Natrium ($K_4 Fe Cy_6 + 2 Na = 4 K Cy + + 2 Na Cy + Fe$) das geforderte Cyankalium, respective Natrium ergaben. Dieser Process, der auf der Eigenschaft des metallischen Goldes, in Cyankaliumlösungen bei Luftzutritt in Form von Kaliumgoldcyanür ($K Au [CN]_2$) in Lösung zu gehen beruht (nach Bodlaender, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, Heft 19)

$$(2 Au + 4 KCN + 2 H_2 O + O_2 = 2 K Au (CN)_2 + 2 KO H + H_2 O_2$$

$$2 Au + 4 KCN + H_2 O = 2 K Au (CN)_2 + 2 KO H)$$

hat sich nicht nur in den grossen Goldfeldern Transvaals eingebürgert, sondern innerhalb zehn Jahren auch in Indien, Neu-Seeland, den Vereinigten Staaten und Mexico Eingang gefunden. Die Goldproduction genannter Länder mit Hilfe des Cyanidprocesses betrug in Transvaal (1891 bis 1897) 3·4 Millionen Unzen Gold = 105.740·0 *kg*, in den Vereinigten Staaten (1895 bis 1897) 400.000 Unzen Gold = 12.440 *kg*, in Neu-Seeland (1893 bis 1897) 575.000 Unzen Gold = 17.882·5 *kg*,

Mexico (1895 bis 1897) 24.000 Unzen Gold = 7.464 *kg*. In Indien wurde der Process erst 1897 eingeführt (nach G. T. Beilby, Journ. of Chem. Ind. 1898, S. 130, Journ. Gasb. 1898, S. 405).

Wenn auch, wie schon erwähnt, verschiedene Processe zur directen Darstellung von Cyaniden infolge dieser grossen Nachfragen hervorgerufen wurden, so bleibt hochprocentigen, theerfreien Gasmassen (respective direct aus dem Gas gewonnenen Cyanschlämmen) unter allen Umständen ein flotter Absatz gewiss; schon der stetig steigernde Verbrauch von Blutlaugensalz, das für andere Zwecke benöthigt wird, bringt dies mit sich.

II. Analyse der Massen.

Da die Massen oft nach ihrem Blaugehalt bezahlt werden, ist eine verlässliche Analyse eine Grundbedingung für rationelles Arbeiten, selbstverständlich muss der Analyse eine richtige Durchschnittsprobe zugrunde liegen. Proben, direct vom Haufen entnommen, lassen viel zu wünschen übrig, am besten ist es, die Proben während des Auf-, respective Abladens zu nehmen; die einzelnen Theilproben bewahrt man in dicht schliessenden Gläsern, die mit der Probe ganz angefüllt werden, auf. Hat die Verladung z. B. eine Woche gedauert, so kann man dann diese Theilproben zusammen mischen und eine grössere Partie dieser Probe (200 bis 300 *g*) nach Knublauch mehrere Stunden bei 50 bis 60° C. erhalten, dann einige Stunden an der Luft stehen lassen, bis Gewichtsconstanz erreicht ist; die Differenz gegen das Anfangsgewicht gibt die sogenannte Luftfeuchtigkeit. Diese so getrocknete Probe wird nun aufs feinste zerrieben in dicht schliessenden Gefässen aufbewahrt, und zu den Einwagen für die Analyse verwendet. Natürlich müssen dann die Resultate auf die feuchte Originalmasse zurückgerechnet werden.

1. Bestimmung des Blaugehaltes.

Hierzu ist am meisten verbreitet die Methode von Knublauch, und sowohl in den Fabriken, welche Gasmassen verarbeiten zur internen Fabrikscontrole (für Masse, Laugen,

die diversen Zwischenproducte, ausgelaugte Rückstände etc.) als auch beim Kauf der Massen von den Gasfabriken gang und gäbe, da bei dieser Methode infolge der Fällung von Berlinerblau die Bestimmung nicht Blutlaugensalz bildender Cyanverbindungen ausgeschlossen ist. Knublauch beschreibt seine Methode im Journ. für Gasb. 1889, S. 450. Danach werden 10 *g* der fein geriebenen lufttrockenen Masse im 250 cm^3 Kolben mit 50 cm^3 Kalilauge (1 : 10) übergossen, 16 Stunden unter öfterem Schütteln (am Anfang und Ende) stehen gelassen, hierauf zur Marke aufgefüllt, noch 5 cm^3 Wasser (wegen des Volumens der Masse) zugesetzt, gemischt, filtrirt, 100 cm^3 des Filtrates werden in 25 cm^3 heisse Eisenchloridlösung (60 *g* $Fe_2 Cl_6$, 200 cm^3 conc. HCl, auf 1000 cm^3 mit Wasser bringen) eingetragen, einige Zeit auf ungefähr 80° C. gehalten, dann durch Faltenfilter abfiltrirt (eventuell Heisswassertrichter) mit heissem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag sammt Filter in das Becherglas gebracht, mit etwas Wasser verrührt, mit 20 cm^3 Kalilauge (1 : 10) unter gelindem Erwärmen und gutem Zertheilen der Klümpchen zersetzt, in 250 cm^3 Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt, gemischt, filtrirt; sollte man im Filtrat mit Nitroprussidnatrium Schwefelwasserstoff nachweisen können, so muss man die Probe mit ungefähr 1 *g* Bleicarbonat schütteln, dann wird nochmals filtrirt, und 50 cm^3 (= 0·80 *g* Masse) zur Titration verwendet, indem man dieselbe mit 5 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) ansäuert und unter fortwährendem Umrühren eine reine Kupfersulfatlösung (12 bis 13 *g* kryst. Kupfersulfat in 1 *l*) zufliessen lässt, von Zeit zu Zeit gibt man mittelst des Glasröhrchens, das zum Umrühren dient, einige Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier. Färbt sich infolge des Eisengehaltes des Papieres die aufgesaugte Flüssigkeit noch blau, so muss mit dem Kupferzusatz noch fortgefahren werden. Ist dies nicht mehr der Fall, so macht man nun an Stelle der früheren Tüpfelproben Filterproben, indem man auf kleine Filter (Durchmesser 2·5 *cm*) einige Tropfen der Flüssigkeit mit dem Glasstabe bringt, einige Tropfen des Filtrates in ein Reagensglas fallen lässt, das

einen Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung enthält. Zeigt sich nach einer Minute keine Blaufärbung mehr, so ist die Titration zu Ende. Den Inhalt der kleinen Filter giesst man jeweils immer zur Hauptflüssigkeit zurück.

Die Einstellung der Kupferlösung erfolgt gegen eine Ferrocyankaliumlösung, die 4 *g* $K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$ in 1 *l* Wasser enthält, indem man ebenfalls 50 *cm*³ von dieser Lösung mit 2·5 *cm*³ Schwefelsäure (1·5) versetzt und genau so, wie schon vorher beschrieben, bei der Titration verfährt. Das für die Titerstellung benöthigte $K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$ bereitet man sich nach Knublauch durch rasches Auskrystallisiren desselben aus heisser concentrirter Lösung, Absaugen des Krystallbreies am Saugfilter und Trocknen im Exsiccator. Sämmtliche Titrationen werden, nach Knublauch, in einer Porzellanschale ausgeführt. Verfasser hat sich mit Vortheil immer nur der Knublauch'schen Methode, die für den Fabriksbetrieb auch die handsamste ist, bedient, allerdings mit einigen ihm zweckmässig erscheinenden Modificationen, die hier angeführt werden sollen. Die Arbeitsweise ist folgende: 25 *g* Masse mit 125 *cm*³ Natronlauge (1 : 10) im 500 *cm*³ Kolben ebenfalls 16 Stunden stehen lassen, zur Marke auffüllen, 12·5 *cm*³ H_2O für Volum der Masse zugeben, mischen, abfiltriren, 300 *cm*³ des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gerade sauer machen, schwefelige Säure zusetzen, bis die Flüssigkeit nach derselben schwach riecht, auf 500 *cm*³ bringen, mischen, abfiltriren (wenn nöthig doppeltes Faltenfilter oder Flüssigkeit kurze Zeit stehen lassen) 300 *cm*³ in vorher erwärmte Eisenchloridlösung (dieselbe wie früher bei Knublauch angegeben) unter Umrühren fliessen lassen, überhaupt bei dieser Blaufällung so wie Knublauch vorgehen. Blau abfiltriren (Faltenfilter), mit heissem Wasser auswaschen, in Becherglas sammt Filter zurückbringen, zuerst mit etwas heissem Wasser verrühren, dann mit 50 *cm*³ Natronlauge (1 : 10) unter gelindem Erwärmen und Umrühren zersetzen, auf 500 *cm*³ bringen (für Volum von Filter und Niederschlag kann man 2 *cm*³ Wasser zusetzen) und 200 *cm*³ des Filtrats mit der verdünnten

Schwefelsäure (1 : 5) gerade ansäuern, dann noch 10 cm^3 derselben Säure zusetzen. Mit derselben Kupferlösung, wie bei Knublauch, wird nun titrirt, nur bedient man sich hierzu des eisenfreien Tupf-Reactionspapiers von Schleicher und Schüll (Düren, Rheinland), indem man immer einen Tropfen der Flüssigkeit auf das Papier bringt, und neben dem kleinen Flüssigkeitshof, der sich gebildet hat, einen Tropfen Eisenchloridlösung; das Ausbleiben der blauen Färbung am Zusammenstoss der Flüssigkeiten gilt als Ende der Reaction. Um diesen Punkt scharf zu erkennen, hält man das Papier gegen das Licht.

$$\text{Proc. } K_4 Fe Cy_6 3 H_2O = \frac{\text{Titer} \times cm^3 \text{ verbrauchter } Cu\text{-Lösung} \times 1000}{36}.$$

Der Titer der Kupferlösung wird in der Weise bestimmt, dass man entweder 7 g krystallisirtes Blutlaugensalz auf 500 cm^3 bringt, und 50 cm^3 davon verwendet, oder direct 0·7 g einwiegt. Die Flüssigkeit, die diese 0·7 g Blaukali enthält, wird im Titrationsgefäss ungefähr auf 200 cm^3 gebracht, mit 10 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, und genau so wie vorher mit der Kupferlösung titrirt.

Vortheile dieser geringfügigen Abänderungen sind: Erstens, dass man grössere Kupfermengen (20 bis 40 cm) verbraucht, eine etwaige kleine Unsicherheit in dem Erkennen der Endreaction nicht so sehr ins Gewicht fällt. Der Zusatz der schwefeligen Säure lässt ein Auftreten von Schwefelverbindungen in der für die Titration bestimmten Lösung nicht mehr zu. Hat man das Berlinerblau gut ausgewaschen, so dass keine störende Rhodanreaction auftreten kann, so sind die Endpunkte der Titration mit Hilfe des Tupf-Reactionspapiers sehr scharf zu erkennen. Mit Vortheil bedient man sich als Titrationsgefäss an Stelle von Porzellanschalen starkwandiger, schwach conischer Glasgefässe (14 cm hoch, 7 cm breit, sogenannter Filtrirstutzen), für das Filtriren der diversen Niederschläge eines starken, dichten Filtrirpapiers, das ebenfalls von Schleicher und

Schüll in den Handel gebracht wird. Ein Trocknen des zum Titerstellen verwendeten krystallisirten Blutlaugensalzes im Exsiccator ist nicht nothwendig, das lufttrockene Salz enthält keine Feuchtigkeit, im Gegentheil, im Exsiccator geht ein fortwährender Verlust des Krystallwassers vor sich, so dass man ganz unsichere Einwagen machen würde, ausser man lässt das Salz sehr lange darin trocknen. Man nimmt daher zum Titerstellen am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtes lufttrockenes Salz, das man im Dunklen aufbewahrt.

Es wurde bei der Knublauch'schen Methode auch vorgeschlagen, den Titer der Kupferlösung so zu bestimmen, dass man auch das als Ursubstanz dienende Ferrocyankalium ($K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$) zuerst als Berlinerblau fällt, dann mit Kali- oder Natronlauge zersetzt, also ganz wie beim Aufschliessen der Masse vorgeht, man findet in diesem Falle den Titer der *Cu*-Lösung um etwa 1% niedriger, es würde dies also für eine 14%ige Gasmasse eine Verringerung des gefundenen Gehaltes um 0·14% bedeuten; bei wichtigen Proben wird man also gut thun, bei der Titerstellung diesen Weg einzuhalten.

Ausser der eben angeführten Knublauch'schen Methode, die besonders für den Fabriksbetrieb als bis jetzt beste bezeichnet werden muss, ist noch als äusserst exacte Methode die zuerst von Burschell (Journ. Gasb. 1893, S. 8) angewandte Combination der Methoden Knublauch und Drehschmidt anzuführen. Danach werden 20 *g* lufttrockene, fein zerriebene Masse nach vorherigem Anfeuchten mit Wasser mit 200 cm^3 Kalilauge (1 : 2) zersetzt (Umrühren und mehrere Stunden stehen lassen), dann auf 260 cm^3 gebracht (10 cm^3 für Volum der Masse), gemischt, filtrirt, 100 cm^3 des Filtrates in warme Schwefelsäure, der Eisenalaunlösung zugesetzt wurde, gegossen, das ausfallende Berlinerblau auf Faltenfilter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, dann sammt Filter in einen 500 cm^3 Kolben gebracht, mit etwas Wasser verrührt, 15 *g* Quecksilberoxyd und 1 *g* Ammonsulfat dazu gegeben, zum Kochen ($^1/_4$ Stunde

hindurch) erhitzt, erkalten lassen, 1 cm^3 gesättigte Lösung von Mercuronitrat ($Hg_2[NO_3]_2$) zugesetzt, und so lange Ammoniak, bis kein Niederschlag mehr entsteht, zur Marke auffüllen, mischen, filtriren, vom Filtrat 200 cm^3 im 400 cm^3 Kolben, 6 cm^3 Ammoniakflüssigkeit ($d = 0{\cdot}91$) und 7 g Zinkstaub zugesetzt (dadurch wird das Quecksilber aus dem gebildeten Quecksilbercyanid ausgeschieden und das Cyan als Cyanammonium gebunden); schüttelt einige Minuten, setzt 2 cm^3 Kalilauge (30% $_0$) zu, um Cyanverflüchtigungen zu verhindern, füllt bis 400 cm^3 auf, mischt, filtrirt, 100 cm^3 des Filtrates (= 0·875 g ursprüngliche Masse) zu überschüssiger $^1/_{10}$ N-Silberlösung gegeben (circa 40 cm^3 genügen meist), welche sich in einem 400 cm^3 Kolben befindet, mit verdünnter Salpetersäure versetzt (um Cyansilber abzuscheiden), zur Marke aufgefüllt, filtrirt, und 200 cm^3 des Filtrats nach Volhard mit $^1/_{20}$ Normal-Rhodanammoniumlösung nach Zusatz von 5 cm^3 gesättigter Eisenalaunlösung zurücktitrirt.

Ende der Reaction das Auftreten der hellbraunen Farbe.

1 cm^3 verbrauchter $^1/_{10}$ N-Silberlösung entspricht 0·007042 g $K_4FeCy_6 3H_2O$, respective 0·003832 g Fe_2Cy_{12}.

Wie man sieht, ist bei dieser combinirten Methode der Hauptvortheil der ursprünglichen Drehschmidt'schen (durch das einige Stunden lange Stehen zwecks Aufschliessen der Masse), nämlich das Fertigbringen der Analyse innerhalb kurzer Zeit, verloren gegangen. Da, wie gesagt, bei der Knublauch'schen Methode der Endpunkt scharf genug zu erkennen ist, die überlange Aufschlusszeit nach Burschell bedeutend abgekürzt werden kann, so ist sie als handsamste und auch genaue Methode den übrigen, besonders bei Kauf und Verkauf, vorzuziehen.

1 *a*. Betriebsanalysen.

Für Betriebsanalysen, bei denen es auf den höchsten Grad erreichbarer Genauigkeit nicht ankommt, bedient man sich z. B. für Massen, Schlämme u. dgl. folgenden abge-

kürzten Verfahrens: 25 *g* im 500 cm^3 Kolben mit 125 cm^3 Natronlauge (1 : 10) einige Stunden, eventuell über Nacht stehen gelassen, zur Marke aufgefüllt, 12·5 cm^3 Wasser für Volumen der Masse zugesetzt, gemischt, filtrirt, und 50 cm^3 des Filtrates, nachdem man sie mit Schwefelsäure gerade sauer gemacht hat, mit schwefeliger Säure, bis man selbe schwach riecht, versetzt, 10 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) zugegeben, im Titrirglas mit Wasser auf ungefähr 200 cm^3 (man bringt sich am besten an dem Filtrirstutzen eine diesbezügliche Marke an) gebracht, und mit Kupfersulfatlösung, wie schon früher beschrieben, titrirt. Vergleichende Versuche zwischen der streng nach Knublauch (mit Blauausfällung) ausgeführten Methode und der eben angegebenen ergaben eine für Fabriksbetriebe hinreichende Uebereinstimmung.

2. Luftfeuchtigkeit und Wasser.

Bestimmung der ersteren wurde schon bei Besprechung der Blaugehaltsbestimmung angeführt. Es ist angezeigt, dieselbe sowohl bei der frischen Gasmasse, als auch der ausgelaugten, nassen durchzuführen, um alle Resultate auf eine einheitliche Trockensubstanz angeben zu können. Um das gesammte Wasser zu finden, trocknet man eine kleine Probe (2 *g*) im Wägegläschen einige Stunden bei 110° C.

3. Ammoniakbestimmung.

Man bestimmt das wasserlösliche und das Gesammt-Ammoniak, die Differenz ergibt das chemisch an Cyan gebundene. *α)* Wasserlösliches: 25 *g* Masse im 500 cm^3 Kolben mit warmem Wasser einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen lassen, zur Marke auffüllen (+ 12·5 cm^3 für Massevolum) 100 bis 200 cm^3 des Filtrates nach Zusatz von Natronlauge in Normal-Schwefelsäure überdestilliren und mit Normal-Natronlauge zurücktitriren; *β)* Gesammt-Ammoniak: Man destillirt am besten einen aliquoten Theil des alkalischen Filtrates von der Gasmassenaufschliessung

nach Knublauch, wobei man die Einwaagen bei schwach ammoniakhältigen Massen selbstverständlich entsprechend vergrössern muss, verfährt im Uebrigen wie bei *α* angegeben.

4. Rhodanbestimmung.

Auch hier kann man wasserlösliches und Gesammt-Rhodan unterscheiden. Für ersteres kann man einen aliquoten Theil des Filtrates für Bestimmung des wasserlöslichen Ammoniaks benützen, indem man, falls keine störenden Verbindungen (z. B. Chloride) vorhanden sind, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und einiger Cubikcentimeter Eisenammoniakalaunlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung ($1\ cm^3 = 0{\cdot}0076\ g\ NH_4SCN$) titrirt. (Endpunkt der Titration: Auftreten der hellbraunen Farbe.) Für das Gesammt-Rhodan benützt man ebenso wie für das Gesammt-Ammoniak einen aliquoten Theil des alkalischen Aufschlusses, aus dem aber vorher mittelst Eisenammoniakalaun das Ferrocyan ausgefällt wurde. Meist sind aber störende Bestandtheile vorhanden oder die Endpunkte der Reaction wegen in Lösung gegangener, färbender Bestandtheile nicht scharf zu treffen. Man thut in solchen Fällen besser, das Rhodan auf bekannte Weise mit Kupfersulfatlösung und schwefeliger Säure zu fällen, entweder den Niederschlag von Kupferrhodanür ($Cu_2[CNS]_2$) auf tarirtem Filter zu trocknen und zu wägen, $1\ Cu_2(CNS)_2 = 0{\cdot}6255\ NH_4SCN$, oder denselben mit Schwefelnatriumlösung zu zersetzen, vom abgeschiedenen Schwefelkupfer abfiltriren, im Filtrat das überschüssige Schwefelnatrium mit Bleicarbonat wegnehmen, und nach abermaliger Filtration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, wie schon oben angeführt, zu titriren. Je nach den vorliegenden Massen wird man sich sowohl bei den Ammoniak- als auch Rhodanbestimmungen wechselnder Einwaagen und aliquoter Theile bedienen müssen. Der Titer der Silberlösung wird am besten gegen chemisch reines Chlornatrium (2 bis $2{\cdot}5\ g$ auf $500\ cm^3$, $50\ cm^3$ nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung bis zum Auftreten des

Farbenumschlages aus gelb in bräunlich-gelb) gestellt. Die nöthigen Umrechnungsfactoren können aus der Gleichung:

$$NH_4SCN + AgNO_3 = NH_4NO_3 + AgSCN$$

leicht berechnet werden.

5. Schwefel.

Man bestimmt den in Form von wasserlöslichen Sulfaten, in Form von Salzsäure löslichen Sulfaten, und den als freien Schwefel vorhandenen.

α) Wasserlösliche Sulfate: 25 *g* Masse mit Wasser gekocht, auf 500 cm^3 gebracht (12·5 cm^3 Wasser noch dazu gegeben für Volum der Masse), gemischt, filtrirt, 100 cm^3 des Filtrates mit Salzsäure schwach sauer gemacht, und kochend mit Chlorbaryum gefällt.

β) Salzsäurelösliche Sulfate: 10 *g* mit Salzsäure kochen, auf 500 cm^3 bringen und 250 cm^3 des Filtrates mit Chlorbaryum fällen

γ) Freier Schwefel: 10 bis 20 *g* Masse im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiren, Kolben, der zum Auffangen des Extractes gedient hat, nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes am Wasserbade erwärmen, bis aller Schwefelkohlenstoff entfernt ist. Gewichtszunahme gleich Schwefel. Diese Methode gibt, weil Schwefel verunreinigt ist, zu hohe Resultate. Man kann daher entweder eine kleinere Menge Masse (2 *g*) mit Schwefelkohlenstoff extrahiren und den so erhaltenen unreinen Schwefel mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiren und mit Chlorbaryum fällen, auch von der oben (aus 10 bis 20 *g* Masse) erhaltenen Schwefelmenge einen aliquoten Theil nehmen (durch Lösen in Schwefelkohlenstoff) auf bestimmtes Volum bringen, aliquoten Theil eindampfen, und restirenden Schwefel wieder mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiren etc. Besser verfährt man aber folgendermassen: 2 *g* Masse mit rauchender Salpetersäure einige Zeit (am besten über Nacht) stehen lassen. Salpetersäure vorsichtig zum grössten Theile abkochen, mehreremale mit concentrirter Salzsäure niederkochen, bis

alle HNO_3 verjagt ist, in 500 cm^3 Kolben bringen, etwas warmes Wasser zugeben und mit überschüssigem Ammoniak fällen, auffüllen zur Marke, mischen, filtriren, von 100 cm^3 des Filtrates zuerst das Ammoniak wegkochen, mit Salzsäure schwach ansäuern und mit Chlorbaryumlösung (25 cm^3 10%iger Lösung) fällen. Die Differenz zwischen dem auf diese Weise gefundenen Gesammtschwefel und dem in Form von salzsäurelöslichen Sulfaten vorhandenen ergibt den freien Schwefel.

6. Gesammtanalyse.

Will man sämmtliche Bestandtheile einer Gasmasse feststellen, so bestimmt man ausser den hier angeführten Körpern die übrigen nach den allgemein üblichen Untersuchungsmethoden. Um durch den Cyan- und Schwefelgehalt der Massen, sowie durch etwaige organische Körper nicht gestört zu werden, röstet man am besten einen gewogenen kleinen Theil der Masse im Porzellantiegel sorgfältig ab und unterzieht diesen dann der Untersuchung.

Bewerthung und Lagerung der Massen.

Die Bewerthung der Massen wird sich in erster Linie natürlich auf die Analyse stützen müssen; welcher Werth hierbei einer gut gezogenen Durchschnittsprobe zukommt, wurde schon früher erwähnt. Wieviel man pro 1 kg in der Masse enthaltenes Blaukali, Ammoniak und Schwefel bieten wird, hängt natürlich von den Marktpreisen der genannten Artikel und der zur Verarbeitung gewählten Methode ab, geht der Gehalt an denselben unter ein gewisses Minimum, z. B. bei Blaukali unter 7%, bei dem wasserlöslichen Ammoniak unter 0·5%, so wird dies jedenfalls eine Herabsetzung des Einheitspreises zur Folge haben müssen, schon wegen der Transportkosten, die bei solchen minderwerthigen Massen stärker ins Gewicht fallen. Neben der chemischen Zusammensetzung ist die physikalische Beschaffenheit der Masse nicht zu vernachlässigen. Am vortheilhaftesten in dieser Beziehung sind theerfreie Massen von gleichmässigem

kleinen Korn. Massen, die viel verbrannte Stellen (an der gelblichen Farbe der Stücke kenntlich, vom sublimirten Schwefel herrührend), grosse zusammengebackene Stücke aufweisen, sind gegenüber anderen von gleicher Zusammensetzung minderwerthig, sie erfordern grössere Kosten für das Zerkleinern und laugen sich unvollständiger aus, dasselbe gilt für theerhältige Massen. Für die Lagerung der Massen gilt als erste Regel, dieselben immer unter Dach, auf trockenen Untergrund zu lagern. Erstens setzt man sich sonst der Gefahr aus, die oft ansehnlichen Mengen wasserlöslicher Ammoniak- und Rhodansalze durch die auslaugende Wirkung des Regens zu verlieren; deren Uebergang in den Boden bedingt leicht nachweisbare Verschlechterungen des Grundwassers, Conflicte mit den Behörden und Anrainern sind dann oft unabwendbar. Zweitens ist ein gewisser Grad von Trockenheit für die Weiterverarbeitung der Masse (Zerkleinern, Mischen) unumgänglich nothwendig. Anderseits neigen die Massen, wenn sie der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt sind, leichter zur Selbstentzündung. Ebenso hüte man sich, nasse Massen einzulagern, auch diese zeigen später Neigung zur Selbstentzündung.

Was die Lagerhöhe anbetrifft, so gilt als Regel: je niedriger, desto besser, natürlich spielt der zur Verfügung stehende Raum eine grosse Rolle, bis 2 *m* Höhe wird man gegebenenfalls gehen können. Man thut am besten, in die lagernde Masse in gewissen Abständen (z. B. alle 4 *m*) Eisenstangen bis auf den Grund niederzustossen. Lässt man dieselben regelmässig, z. B. zweimal in der Woche, ziehen und überzeugt sich durch Anfühlen von deren Temperatur, so wird man unschwer Stellen, die in Erwärmung begriffen sind, auffinden, und geeignete Massregeln (Wegschaffen der heissen Masse) treffen können. Nach J. V. Esop (Chem. Indust. 1892, N. I. S. 6) ging bei derartigen heissgewordenen Massen der Gehalt an Rhodan (als $HSCN$ ausgedrückt) von 3·5 bis 5% auf 0·6 bis 0·8% zurück und der Ferrocyangehalt (als $K_4Fe(CN)_6\,3\,H_2O$ ausgedrückt) stieg von 4·3% auf 7·2%. Gasmassen, die aber einmal ordentlich heiss geworden

sind, dürften kaum eine derartige Ferrocyangehaltserhöhung aufweisen, und nicht nur den Rhodan-, sondern auch ihren Ferrocyangehalt ganz oder zum grössten Theile einbüssen. Man hüte sich weiters davor, die Masse mit Eisentheilen (Tragsäulen, Schienen etc.) in Berührung zu lassen, erstere schütze man durch Holzumkleidung, letztere reinige man sorgfältig, denn sonst ist deren vollständige Zerstörung unausbleiblich. Dass man dem Lagerschuppen womöglich die günstigste Lage behufs Zu- und Abfuhr gibt, ist wohl selbstverständlich.

III. Verarbeitung der Massen.

a) Geschichtliches.

Ihren Einzug in die chemische Industrie hielten die ausgebrauchten Gasreinigungsmassen jedenfalls als Ausgangsmaterial für Schwefelsäurefabrication, denn A. W. Hoffmann erwähnt in seinem Berichte über die Wiener Weltausstellung (1873), dass schon 1862 Lowes in Barking Crecks an der Themse ausgebrauchte Reinigungsmasse auf Schwefelsäure verarbeitete. Nach derselben Quelle thaten dies kurze Zeit nachher die Gesellschaft St. Gobain in Aubervillier bei Paris, Wagenmann und Seybel in Liesing bei Wien und Kuhnheim & Comp. in Berlin. Erhöhte Bedeutung wurde den Reinigungsmassen zugewendet, als seit 1870 die Verwendung des schwefelsauren Ammoniaks in der Landwirthschaft zu Düngezwecken rapid zunahm. Durch äussere Umstände begünstigt (Nachlassen der Einfuhr von Natronsalpeter, der ebenfalls als Stickstoffdünger grossen Werth besitzt, infolge des Krieges zwischen Chile und Bolivia, Beginn 1879, definitiver Friede erst 1884), zeigte Ammonsulfat steigende Preistendenz. (1882 40·85 Mark für 100 *kg* als Jahresdurchschnitt.) Kein Wunder, dass die Gasanstalten trachteten, dieses werthvolle Product zu erzeugen; um nun das dazu nöthige Gaswasser in möglichst concentrirter Form zu gewinnen, ging man zur Waschung des Gases mit verdünntem Gaswasser an Stelle des früher oft ange-

wandten reinen Wassers über. Eine grössere Menge Ammoniak, die im Gase verblieb und nach den eingangs erwähnten Umständen schliesslich in den Massen als schwefelsaures Ammoniak auftreten musste, war die Folge davon. Viele Gasanstalten begannen deshalb auch über schlechteres Functioniren der trockenen Reinigung zu klagen. (Versammlung der Gasfachmänner in Mainz 1875.) Anderseits suchten sich die chemischen Fabriken diese Quelle (die Gasmassen) für Ammoniumsulfat nicht entgehen zu lassen; allerdings lieferten die ersten Versuche, die Massen systematisch auszulaugen und aus den gewonnenen Lösungen durch Eindampfen schwefelsaures Ammoniak zu erzeugen, keine guten Resultate, wegen des Rhodangehaltes der Massen. (Rhodan ist bekanntlich für Pflanzen giftig.) Versuche, das Rhodan auf billige Weise unschädlich zu machen, blieben erfolglos, man muste sich zum Abdestilliren der Laugen mit Kalk entschliessen. Das anfänglich so unangenehm empfundene Rhodan wurde aber bald mit dem steigenden Verbrauche von Rhodanverbindungen in Färbereien, Druckereien und als Ausgangspunkt für Farbstoffe eine Einnahmsquelle der Fabriken und verdrängte das künstlich erzeugte Rhodan bis gegen 1880 fast vollständig. Da um diese Zeit Rhodanpräparate noch denselben Werth besassen (100 *kg* Rhodanammon Mark 130.—, 100 *kg* Rhodankalium Mark 150.—), wie die Ferrocyanverbindungen, so ist es nicht verwunderlich, wenn sich mit der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen nur wenige Fabriken befassten, zumal wenn man in Betracht zieht, dass noch 1889 (nach Esop, Zeitschr. für angew. Chem. 1889, S. 305) ausgebrauchte Massen selbst aus grossen Gaswerken (Leipzig, Stuttgart, Nürnberg, Mainz) nur Ferrocyangehalte (als $K_4 Fe(Cy)_6 3 H_2 O$ ausgedrückt) von 3·51 bis 4·53% aufwiesen. Auf der Wiener Weltaustellung (1873) waren nur zwei Aussteller mit Blutlaugensalz aus Gasmasse vertreten (Wagenmann und Seybel in Liesing bei Wien und Kuhnheim in Berlin), ohne dass ein erheblicher Theil des Blaukali damals dieser Qelle entstammte. Auf der Ausstellung in Paris 1878 ist nur die Pariser Gasgesellschaft

mit Berlinerblau aus Gasmassen vertreten. Das stetige Sinken der Rhodanpreise, steigende Nachfrage nach Cyanverbindungen, besonders seit der Einführung des Mac Arthur Forrest-Processes 1889 in Transvaal, weiters der Umstand, dass die Rohmaterialien (Horn, Lederabfälle, Blut und Pottasche) des alten Schmelzprocesses um dieselbe Zeit durch Preissteigerung denselben unrentabel machten, bewirkten, dass die chemische Industrie anfangs der Neunzigerjahre des vergangenen Jahrhunderts Cyanverbindungen nur mehr aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen darstellte, zumal die Gasfabriken mittlerweile gelernt hatten, hochblauhältige Massen zu erzeugen.

b) Allgemeines.

Wie schon früher angeführt, stellen die ausgebrauchten Massen ein Gemenge von rund 30 bis 40% Schwefel, 4·5 bis 10% Berlinerblau, 0 bis 3% Ammoniak in Form von schwefel- und rhodansaurem Salz, circa 13 bis 14% Eisenhydroxyd, 25% Wasser, nebst Kalk. Magnesia, Kieselsäure, organische Substanzen etc. dar. Der Verwerthung zugänglich sind Schwefel, Berlinerblau, das Ammoniak und das Rhodan. Daraus ergeben sich folgende mögliche Arbeitsmethoden:

1. Man entfernt zuerst den Schwefel (durch Extraction) und verwerthet den Rückstand nach 2 oder 3.

2. Man laugt zuerst aus den Massen die wasserlöslichen Ammoniak- und Rhodanverbindungen aus und nach Entfernung dieser bringt man das Berlinerblau durch Kalk oder Alkalien als Ferrocyansalz in Lösung. Der Schwefel, der im Rückstande bleibt, gelangt meist durch Abrösten (für Schwefelsäure) zur Verwerthung.

3. Man behandelt die Masse sofort mit Kalk, respective Alkalien, erhält also Ammoniak, Rhodan und Ferrocyan in einer Lauge vereint. Schwefel wie in 2 verwerthet.

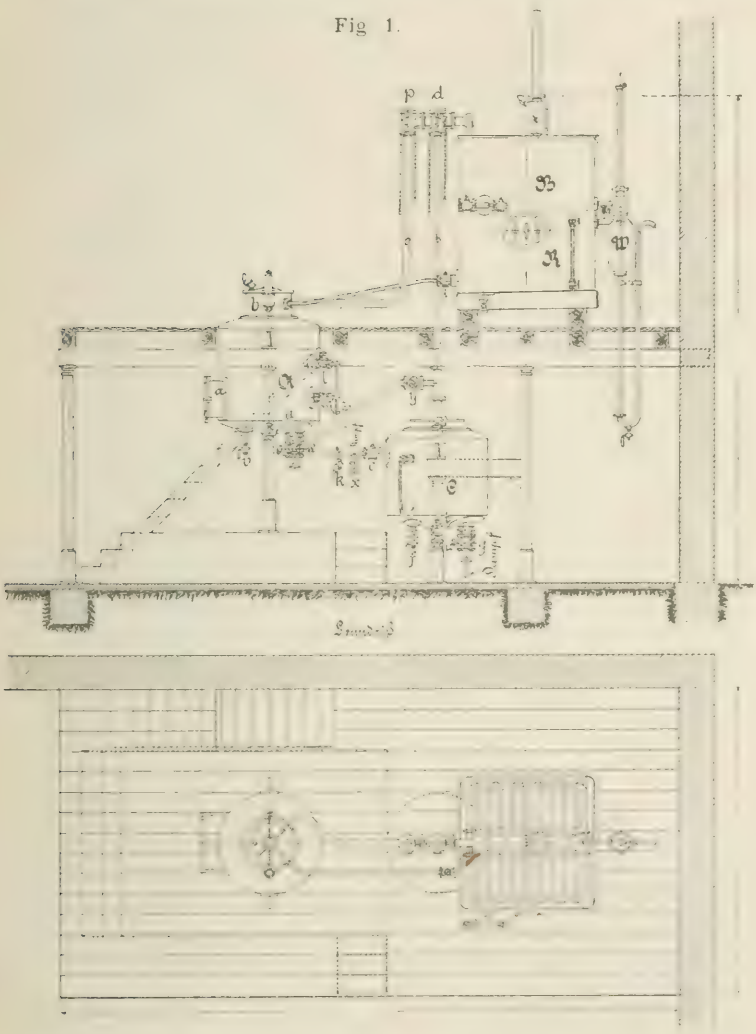
Fall 1, der schon wegen der Schwefelextraction eine besondere Apparatur verlangt, ausgenommen, können 2 und 3 entweder *α)* mit Hilfe mechanischer Rühr- und Filtervorrichtungen (Rührwerke und Filterpressen) oder *β)* nur mit einfachen Filterkästen durchgeführt werden.

Fall 1. Vorhergehende Entfernung des Schwefels durch Extraction.

Als Extractionsmittel wird Schwefelkohlenstoff angewandt, die Masse kann entweder direct der Schwefelextraction unterworfen werden, oder vorher durch Auslaugen von den wasserlöslichen Verbindungen befreit werden. Bezüglich dieses Vorganges sei auf die folgenden Abschnitte verwiesen. Was die mechanische Vorbereitung des Materiales anbetrifft, so genügt es, wenn dasselbe auf eine Korngrösse, wie sie ein 4 *mm* Sieb bedingt, gebracht wird. Man kann daher die Masse entweder mittelst Desintegrator mahlen, oder von Hand durch ein 4 *mm* Sieb werfen, grössere zurückbleibende Stücke werden dann mittelst der Schaufel zerkleinert und dann durch das Sieb geworfen. Es ist eigentlich selbstverständlich, dass die vorherige Extraction des Schwefels die idealste Gasmassenverarbeitung darstellt, denn ausser dem grossen Ballast von Schwefel (30 bis 40%), den man im entgegengesetzten Falle mitzuschleppen hat, bedingt derselbe auch Schwierigkeiten chemischer (Verlust an Ferrocyan durch Rhodanbildung) und mechanischer (Schwierigkeiten beim Filtriren) Natur. Schwefelextractionen im Grossen versuchte zuerst H. Condy-Bollmann 1867 mit italienischen Schwefelerzen, die Purification Company Works wendeten dieses Princip kurze Zeit darauf für Schwefelgewinnung aus Gasmassen an, gaben dasselbe aber bald auf, vermuthlich wegen zu grosser Verunreinigung des Schwefels durch Theer. Auch in späteren Patenten, z. B. in dem deutschen von H. Kuhnheim und H. Zimmermann Nr. 26884 vom 6. Juli 1883, wird Extraction des Schwefels vor der weiteren Verarbeitung verlangt. Grösstentheils aber wenden die Fabriken die Extraction nicht an, obwohl auch in neuester Zeit Installationen für diese Zwecke erfolgten. So gibt z. B. die Maschinenfabrik Wegelin und Hübner in Halle a. d. Saale drei englische Fabriken an, für welche sie die Einrichtung in neuester Zeit lieferte. Eine erfolgreiche Extraction setzt eine theerfreie Masse voraus (denn Theer wird mit dem

Schwefel zusammen extrahirt und ergibt oft ein unreines, nur 70% Schwefel enthaltendes Product), weiters ent-

Fig 1.

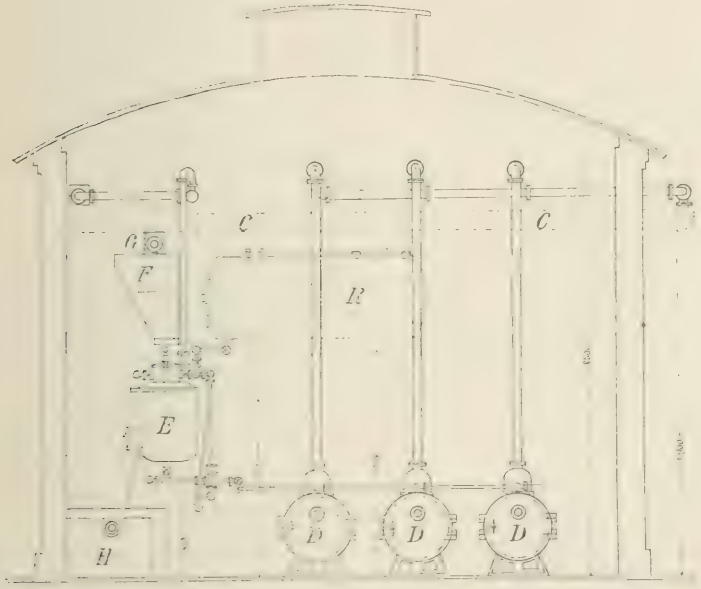


sprechende Marktpreise für Schwefel und richtige Apparatur. Fig. 1 zeigt die Darstellung eines derartigen Apparates, wie sie z. B. von obgenannter Firma (Wegelin u. Hübner)

geliefert werden. *A* ist der Extracteur, *B* Condensator, *C* Destillirgefäss, *H* hydraulischer Verschluss, *R* Lösungsmittel-Reservoir, *W* Wasserabscheider. Ehe der Apparat in Betrieb übernommen wird, überzeugt man sich durch eine Dampfprobe von der Dichtheit sämmtlicher Abdichtungen. Extracteur *A* besitzt bei *a* einen doppelten Siebboden, zwischen welchen ein lose gewebtes Filtertuch gespannt wird. Die durch das Mannloch *b* eingestürzte Masse erfüllt den ganzen cylindrischen Theil des Extracteurs, ein ebenfalls mit losem Filtertuch überspanntes Siebblech schliesst die Masse gegen oben ab. Ehe mit der Extraction begonnen wird, muss Condensator *B* vollständig mit Wasser gefüllt sein. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Mannloch *b* eingegossen, und zwar so viel als Reservoir *R* zu fassen vermag, wobei man noch berücksichtigen muss, dass die Gasmasse in *A* ziemlich viel CS_2 zurückhält, der beim Ausdämpfen ebenfalls nach *R* gelangt. Bei diesem Füllungsvorgang ist *A* mit *C* durch Oeffnung des Hahnes *c* verbunden, auch wird gleichzeitig CS_2 durch Oeffnung vom Dampfventil *g*, welches in eine Dampfschlange führt, durch Rohr *h* nach *B*, respective *R* destillirt. (Hierbei ist *p* geschlossen, *d* geöffnet.) Ist endlich die entsprechende CS_2-Menge im Apparat vorhanden, so wird *b* geschlossen und die eigentliche Extraction beginnt, und zwar die sogenannte warme Extraction, da dieselbe rascher zum Ziele führt. Hierbei nimmt der CS_2 folgenden Weg: Die aus *C* kommenden CS_2-Dämpfe gehen durch Rohr *z* (Ventil *y* ist geöffnet, *d* geschlossen) nach *A*, condensiren sich hier zum grössten Theile und fliessen, mit Schwefel beladen, nach *C* zurück, der nicht condensirte Theil geht durch Rohr *q* und das geöffnete Ventil *p* nach *B* zur Condensation. Ist alles Lösungsmittel aus *C* verdampft, so wird Hahn *i* des Reservoirs geöffnet und so viel CS_2 nach *A* gelassen, als dasselbe aufzunehmen vermag. Hahn *c* wird so regulirt, dass nach *C* nicht mehr CS_2 gelangen kann, als *C* aufzunehmen vermag. Sobald man einen Beharrungszustand des CS_2 in *R* (am Standglas) beobachten kann, wird *i* geschlossen und

erst dann wieder geöffnet, wenn sich in A und C Mangel an CS_2 zeigt. Diesen Vorgang wiederholt man so oft, bis eine am Hahn k genommene Probe die genügende Entfernung des Schwefels anzeigt. Um den CS_2 nach beendeter Extraction aus der Gasmasse zu entfernen, lässt man zuerst A vollständig nach C ab, lässt durch Ventil W durch die in A liegende Dampfschlange Dampf gehen (so dass aus

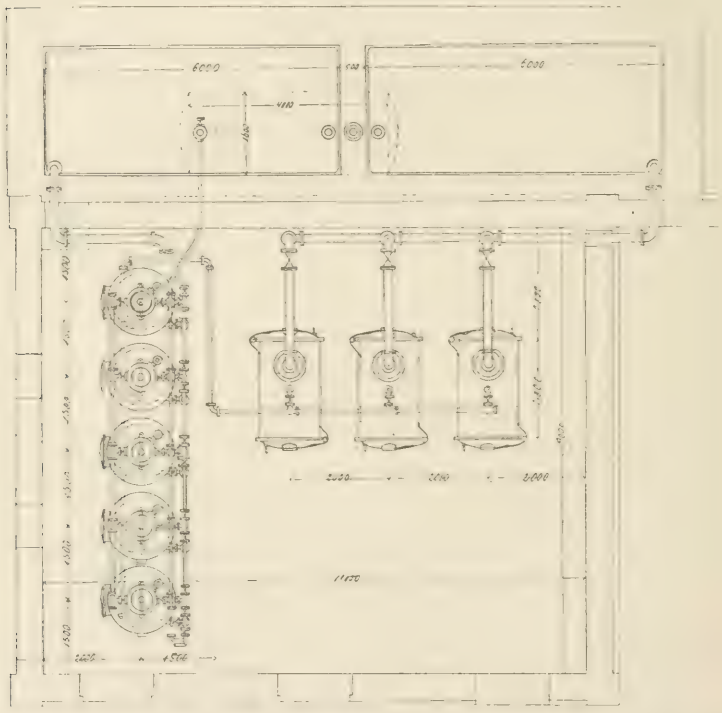
Fig. 2.



dem wenig geöffneten o nur Condenswasser austritt). Hierauf lässt man durch die Ventile m und l Dampf strömen, welcher den CS_2 aus der Gasmasse verjagt und durch Rohr q nach B geht. (Während des Ausdämpfens muss die Kühlwassercirculation verstärkt werden, da Wasserdampf eine höhere specifische Wärme hat.) Zeigt sich am Probirhahn r (vor Wasserscheider W) nur Wasser, so ist auch das Ausdämpfen beendet, und die Masse kann durch Mannloch a ausgestürzt werden. Der in C befindliche Schwefel wird

mittelst directen Dampfes von CS_2 befreit, geschmolzen und durch *a* abgelassen. Grössere Anlagen werden stets nach dem Anreicherungsverfahren ausgeführt, d. h. der CS_2 wird durch eine Reihe von Apparaten geleitet, so dass derselbe sich mit Schwefel vollständig sättigen kann. Fig. 2 und 3

Fig. 3.



zeigt eine solche Batterie Extractionsanlage mit fünf Extracteuren *(E)* à 1000 *kg* Gasmasse, drei Destillateure *(D)*, Condensatoren *(C)*, Füllrümpfen *(F)*, Zu- *(G)* und Ab- *(H)* führung der Masse. Diese Anlage stammt ebenfalls von der Firma Wegelin u. Hübner, Halle a. d. Saale.

Die extrahirten Massen können dann nach irgend einer der später besprochenen Methoden aufgeschlossen und weiterverarbeitet werden.

Fall 2. Es werden zuerst die wasserlöslichen Ammoniak- und Rhodanverbindungen ausgelaugt (Aussüssen) und hierauf die unlöslichen Ferrocyanverbindungen mit Kalk oder Alkali in Lösung gebracht.

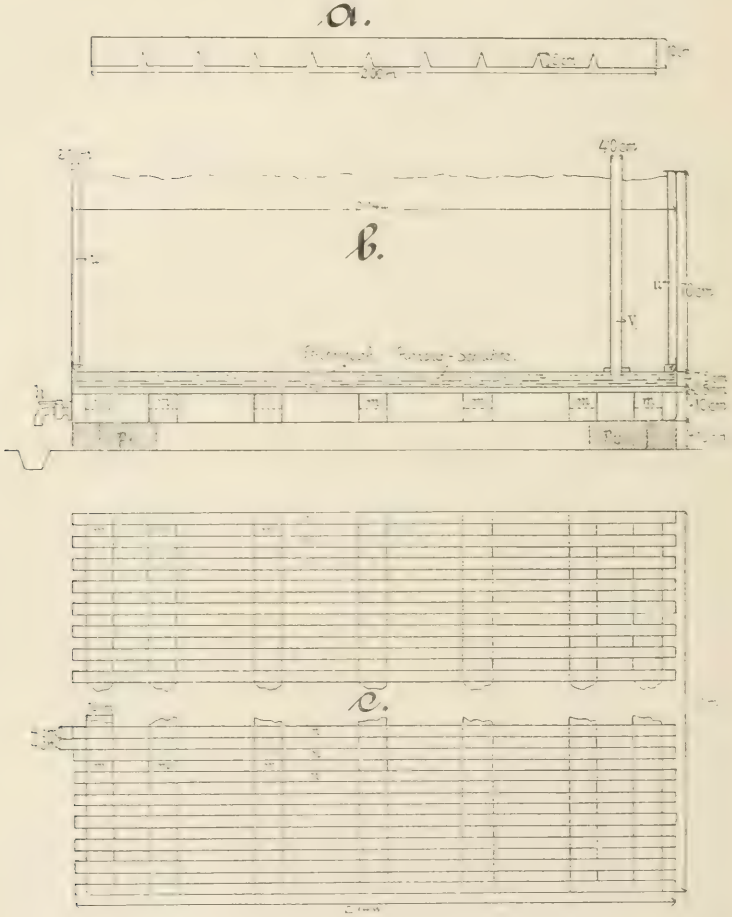
α) Aussüssen der Masse.

Fast sämmtliche Patente, die sich auf die Verarbeitung ausgebrauchter Gasmassen beziehen, verlangen zuerst das Auslaugen der Massen mit Wasser, auch halten die meisten Fabriken diesen Gang ein. Man hat es besonders früher, als man noch grossen Werth auf die Rhodangewinnung legte, vorgezogen, die Massen in Rührwerken mit Wasser zu digeriren und mittelst Filterpressen abzupressen, um concentrirte Laugen zu erhalten (wird z. B. von Esop, Zeitschr. für angew. Chemie 1889, S. 305, empfohlen), man wird aber heute kaum noch eine Fabrik finden, die so arbeitet. Meist erfolgt das Auslaugen in Filterkästen, die aus Eisen (das aber stark angegriffen wird), besser aus Holz sind. Fig. 4 stellt die Skizze eines solchen Filterkastens dar, von 2 *m* Länge, 2·14 *m* Breite, 0·9 *m* Höhe, der circa 3000 *kg* Gasmasse aufzunehmen vermag. (Das Litergewicht ausgebrauchter Gasmasse schwankt von 0·6 bis 1·1 *kg*.)

Der nahe am Boden mit einem Eisenhahn *h* (eventuell auch nur ein kurzes Rohr, das mit einem Stück Kautschukschlauch und Quetscher verschlossen werden kann) versehene Filterkasten erhält im Inneren 6 bis 7 Stück genau in denselben passende (im vorliegenden Falle 2 *m* lange) Balken *m*, die in gleichmässigen Abständen voneinander eingebracht werden. In Abständen von circa 15 *cm* erhalten dieselben dreieckförmige Einschnitte von 5 *cm* Höhe (Fig. 4 *a*). Auf diese Balken wird ein leichtes Lattengerüst (die einzelnen Latten /*n*/ haben Abstände von 4 *cm* und sind senkrecht zu den Balken) aufgenagelt. Hierauf folgt eine dünne Schicht (10 *cm*) von Reisig oder Stroh (ebenfalls gekreuzt gelegt), auf welche das Filtertuch (das in Länge und Breite 5 *cm* grösser als der Filterkasten sein muss) gebreitet und

mittelst eines Holzrahmens *(r)* gut eingespannt wird, den Rahmen drückt man mittelst Latten *(u)* nieder.

Fig 4.

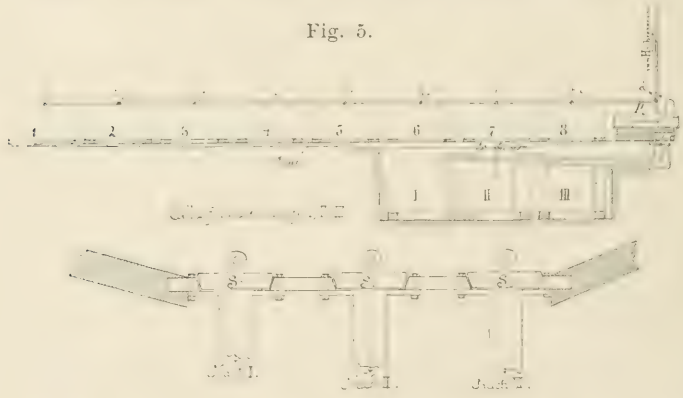


Zweckmässig ist es, ein 30 bis 50 *mm* starkes Rohr *(v)* durch das Filtertuch (aber nur bis zur Reisigschicht) gehen zu lassen (ein Eisenring mit Gewinde wird an das Filtertuch angenäht und das Rohr in denselben hineingeschraubt). *(c)* in Fig. 4 stellt die Daraufsicht der Balken- und Latten-

einlage dar. Als Filtertuch benützt man ziemlich locker gewebte Baumwoll- oder Jutetücher, z. B. dieselbe Sorte, die für Anfertigung der Ammoniak-Sodasäcke verwendet wird. Nun wird die Gasmasse eingeschaufelt (nicht gestampft) und Wasser mittelst eines Schlauches vom nächsten Wasserhahn darauf gelassen. Hahn *h* ist natürlich geschlossen. Das Rohr *O* gestattet der Luft das Entweichen, die ganze Masse wird daher vom Wasser gleichmässig durchdrungen. Man fährt mit dem Wasserzulassen so lange fort, bis dasselbe einige Millimeter über der Masse stehen bleibt. Anderseits kann beim Ablassen der Laugen Luft durch Rohr *v* nachtreten, das Ablassen geht dadurch nicht nur rascher vor sich, es können auch keine Saugwirkungen eintreten, was zum Festerwerden und schlechteren Filtriren der Massen führt. Man wird wenigstens 8 solcher Filterkästen zu einer Batterie vereinigen (eine grössere Anzahl hat den Vortheil, die ausgesüssten Massen längere Zeit abtropfen lassen zu können, wodurch deren Ausführen und späteres Trocknen erleichtert wird) und benöthigt hierzu noch dreier Sümpfe à mindestens 3 m^3, sowie eines Vorrathreservoirs, das man bei Indienststellung einer Batterie à 8 Kästen zu circa 20 m^3 annehmen wird (um bei eventuellen Störungen in der Ammoniakdestillation nicht im Aussüssen gehindert zu sein), welches aus Eisen oder Holz sein kann. Art und Weise des Arbeitens wird in folgender Skizze (Fig. 5) erläutert. *1* bis *8* sind die Aussüsswannen, die der Einfachheit halber in einer Reihe gezeichnet sind, *I* bis *III* die Sümpfe. *P* eine Pumpe (kann auch durch Injector ersetzt werden). Angenommen *1* bis *8* seien frisch mit Masse beschickt. Man gibt *1*, wie schon früher besprochen, Wasser, lässt 12 bis 24 Stunden stehen, lässt dann die entstandene Lauge in die Rinne (am besten aus Holz, kann aber auch durch Cementverputz im Boden hergestellt sein) laufen, indem man Stöpsel S_1 aufzieht. Hat sich in *I* genügend Lauge gesammelt, so pumpt man dieselbe mittelst *P* auf *2* (ist für dieses am Beginn zu wenig Lauge vorhanden, da *1* Lauge zurückhält, so kann man

noch Wasser zusetzen), *1* bekommt wieder Wasser, dann wieder *1* und *2* 12 bis 24 Stunden stehen lassen, lässt dann zuerst *2* durch S_2 in *II* ab, pumpt aus *II* auf *3*, *1* wird wieder in *I* gelassen, und kommt aus *I* auf *2*, *1* bekommt wieder Wasser, auf diese Weise schreitet man von Kasten zu Kasten fort, die stärksten Laugen (10 bis 14° Beaumé), die circa 30 bis 40 *g* NH_3 in 1 *l* aufweisen, kommen nach *III* und von dort nach dem Hochreservoir, von wo sie weiter zur Ammoniakdestillation gehen. Die Vertheilung der aus *I* und *II* durch *P* gepumpten Laugen besorgt man am besten mittelst Rohrleitung und Hähne h_1 bis h_8. Wo

Fig. 5.



die Lauge aus denselben ausläuft, legt man ein kleines Brett unter, um das Aufwühlen der Masse zu vermeiden; man kann sich auch kleine Holzrinnen anfertigen und dieselben nach Bedarf legen. Alle Leitungen, die Ammoniaklauge führen, isolire man gegen das Einfrieren, die Saugrohre in *I*, *II* und *III* dürfen nicht ganz auf den Boden gehen, da trotz Filtertuch doch immer geringe Massepartikelchen mitgehen.

Es wäre eigentlich verlockend, auch hier das Shanksche Princip zur Anwendung zu bringen, und das Wasser in continuirlichem Strom *1* bis *8* durchlaufen lassend, das Aussüssen zu besorgen, zumal man dabei die Sümpfe *I* bis *III* und das Pumpen ersparen würde. Doch hat man sowohl

beim Aussüssen als auch dem alkalischen Aufschluss mit dem Shank'schen Principe insofern schlechte Erfahrungen gemacht, als man zu dünne Laugen erhielt. Die Lösungen und Aufschliessungen gehen augenscheinlich nicht so rasch von Statten, dem Wasser muss Zeit gelassen werden, sich zu sättigen. Was nun die Stärke der zu erzielenden Laugen betrifft, so wird man kaum über 30 bis 40 *g* NH_3 in 1 *l* gehen können (10 bis 14° Beaumé). Das gesammte Ammoniak ist als gebundenes (an Rhodan und Schwefelsäure) vorhanden, und muss durch Kalk frei gemacht werden, 1 NH_3 entspricht 1·647 CaO, daraus ergibt sich für 1 m^3 Lauge (mit 40 *g* NH_3 pro 1 *l*) 73·2 *kg* CaO, da man den gebrannten Kalk höchstens als 90% annehmen kann, ausserdem mindestens 5% Ueberschuss gerechnet werden müssen, so ergibt dies schon 85 *kg* gebrannten Kalk für 1 m^3 Lauge. Schon diese noch zulässige Menge ergibt eine stark breiige Flüssigkeit; dass sich Abdestilliren und in Bewegung halten mit der Zunahme der breiigen Consistenz bedeutend schwieriger gestalten, liegt auf der Hand. Bezüglich der Sümpfe *I*, *II* und *III* ist zu bemerken, dass man dieselben in ausgemauerten Gruben auf niedrige Mauerklötze stellt, um auch deren Boden zugänglich, und somit jederzeit eine Controle über deren Dichtheit zu haben.

Reservoir für die Ammoniaklaugen, das genügend hoch gelegt werden muss (um Zulauf zu den Ammoniak-Destillationsapparaten selbstthätig zu haben), ist ebenfalls, sowie sämmtliche Leitungen gegen Einfrieren zu schützen, ein einfacher Schwimmer muss von einem leicht zugänglichen Orte aus Ablesen der Füllung gestatten.

β) Verarbeitung der durch das Aussüssen erhaltenen Laugen.

Deren Ammoniakgehalt muss selbstverständlich immer bekannt sein, man bestimmt denselben durch Destillation wie folgt: 10 cm^3 der Lauge werden mit 20 cm^3 10%iger Natronlauge und etwas Wasser aus einem Kolben in 35 bis 40 cm^3 Normal-Schwefelsäure überdestillirt, mit Normal-

Natronlauge und Methylorange als Indicator kalt zurücktitrirt.

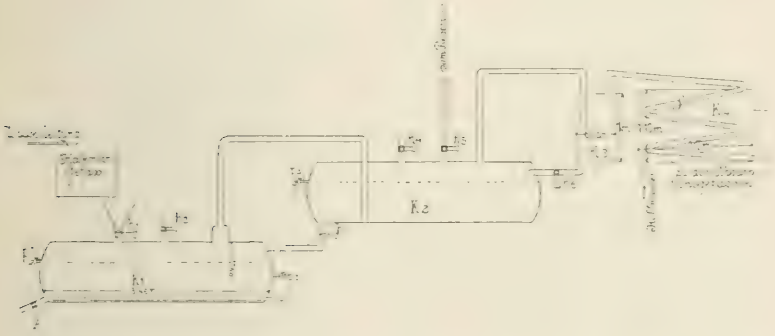
Die Laugen wird man, wie schon früher erwähnt, nicht stärker als 10 bis 14° Beaumé machen, sie enthalten dann 30 bis 40 *g* NH_3 pro 1 *l*, welches theils als schwefelsaures, theils als Rhodanammonium vorhanden ist, ausserdem ist noch eine geringe Menge an Eisenoxydulsulfat gelöst; merkwürdigerweise zeigen die Laugen mancher künstlicher Gasreinigungsmassen auch einen Chlorcalciumgehalt, der wohl bezüglich der Verarbeitung gar keine Rolle spielt, auf den aber bei Bestimmung des Rhodans in diesen Laugen Bedacht zu nehmen ist.

Die eine Möglichkeit der Verarbeitung dieser Laugen durch directes Eindampfen (zu welchem Zwecke man aber beim Aussüssen stärkere Laugen erzeugen müsste) und Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniumsulfates durch Krystallisation scheitert, wie schon erwähnt, an dem Rhodangehalte des erzielten Productes. Die diversen Vorschläge (z. B. von Sestini und Tunaro, Behandlung mit Eisen- und Schwefelsäure), das Rhodan zu zerstören, sind erfolglos geblieben, die Methode durch partielles Auskrystallisiren, Rhodanammonium und schwefelsaures Ammoniak getrennt zu gewinnen, ist gänzlich aussichtslos, es bleibt nur der eine Weg, die Lauge mit Kalk zu destilliren und das entweichende NH_3 auf irgend ein Ammoniakproduct zu verarbeiten. Nun ist zwar die Apparatur der Ammoniakdestillation sehr gut ausgearbeitet, leider aber nur für Gaswässer, die höchstens 30% des vorhandenen Ammoniaks fix gebunden enthalten. 1 m^3 solchen Gaswassers (von 20 *g* NH_3 in 1 *l*) benöthigt, den Aetzkalk 90% angenommen und 5% Ueberschuss dazu gerechnet, um sämmtliches Ammoniak frei zu machen, nur 11·5 *kg* Aetzkalk, während 1 m^3 Lauge, vom Aussüssen herrührend, ebenfalls mit 20 *g* NH_3 pro 1 *l* angenommen, der aber alles Ammoniak als fixes enthält, 38·4 *kg* Aetzkalk, also mehr als das Dreifache benöthigt. Ein Abdestilliren dieser Laugen nach genügendem Kalkzusatz mit directem Feuer verbietet sich wegen der breiigen Be-

schaffenheit von selbst, die Kesselplatten würden sofort verbrennen.

Man kann also nur durch Einleiten von gespanntem Dampf die Ammoniakabtreibung besorgen, wendet man zu diesem Zwecke einfache Walzenkessel mit durchlöchertem Dampfzuführungsrohr (Fig. 6) an, so dauert das Fertigdestilliren unverhältnismässig lange und ist ungenügend. Rascher und besser geht die Destillation, wenn dieselbe unter gleichzeitigem Rühren vorgenommen wird. Fig. 7. Inhalt des Rührwerkes 6·4 m^3, für Destillation nutzbar 4 m^3.

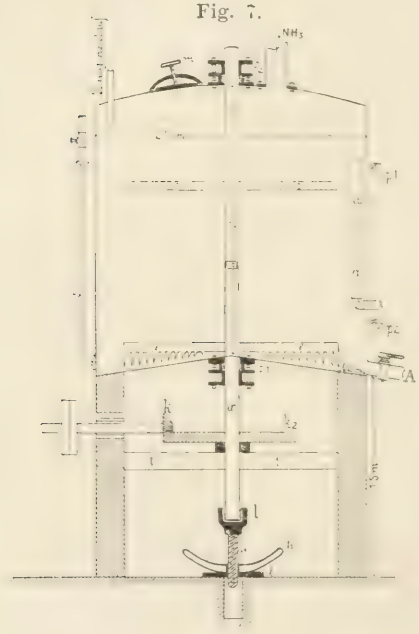
Fig. 6.



Das Arbeiten mit beiden Apparaten ist einfach, man bringt zuerst durch das Mannloch m, respective Trichter h_1 die berechnete Kalkmenge, zuzüglich 5 bis 10% Ueberschuss in abgelöschtem Zustande ein, lässt Lauge zufliessen, bis selbe bei den Hähnen p_1, respective p_3 austritt (bei Fig. 7 unter gleichzeitiger Ingangsetzung des Rührwerkes) und dann so lange Dampf zuströmen, bis das Ammoniak abgetrieben ist. Die aus Probehahn p_2 entnommene Flüssigkeit soll höchstens 0·02% NH_3 aufweisen. Man prüft dies am besten durch Abdestilliren von 100 cm^3 in vorgelegte Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Normal-Natronlauge. Man lässt aber die entweichenden Ammoniak- und Wasserdämpfe (mit Ausnahme bei der Darstellung von

schwefelsaurem Ammoniak) nicht direct in die betreffenden Absorptionsgefässe strömen, sondern dieselben passiren zuerst noch einen Kessel (K_2, Fig. 6), der mit Ammoniaklauge allein gefüllt ist, welche nach Abdestilliren von Inhalt K_1, aus K_2 nach K_1 abgelassen wird. K_2 erhält aus Reservoir frische Füllung. Bei diesen Füllungen sind selbstverständlich die Hähne h_2 und h_4 geöffnet, um der Luft den Austritt, respective bei Ablassen des abdestillirten Inhaltes durch A, den Eintritt zu gestatten. Man erzielt auf diese Weise ein Vorwärmen der Laugen, Condensation eines Theiles der Wasserdämpfe, die in K_3 und Kühlschlange S vervollständigt wird. Inhalt von K_3 wird bei der nächsten Operation nach K_2 gelassen. Von S gehen die Ammoniakdämpfe zu den Absorptionsgefässen. Selbstverständlich wird man auch bei Anwendung eines Rührwerkes ähnliche Apparate, wie soeben angeführt, vorlegen.

Fig. 7.

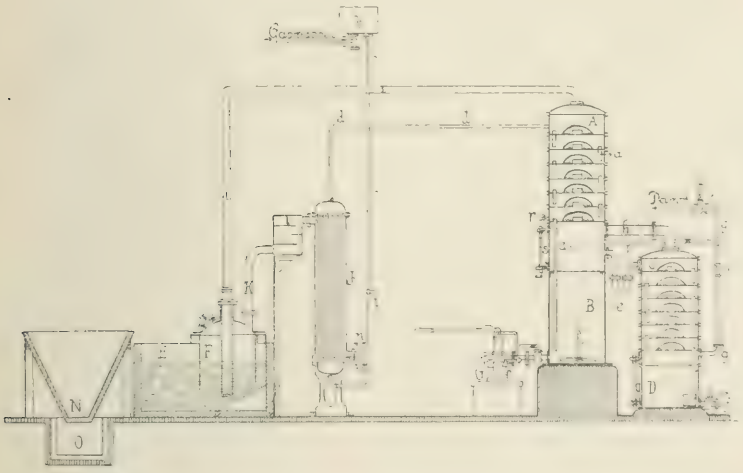


Mit der in Fig. 6 dargestellten Destillationsanlage kann man die 1·6 m^3 Lauge in circa 4 Stunden abdestilliren, die in Fig. 7 dargestellte gestattet die 4 m^3 in circa 5 Stunden abzudestilliren, in beiden Fällen die Zeit für Kalkeinbringen, Füllen mit Lauge, abgerechnet. Aber beide in Fig. 6 und 7 dargestellten Destillationsanlagen entsprechen in Folge des discontinuirlichen Betriebes und grossen Dampfverbrauches nicht modernen Anforderungen. Man wird daher am besten thun, die Laugen mit sogenannten

Colonnen-Destillationsapparaten zur Verarbeitung zu bringen. von denen als Repräsentant der nach Dr. Feldmann (Fig. 8) (Erzeugungs- und Verkaufsrecht für Oesterreich-Ungarn: Franz Manoscheck, Wien, XIII. Linzerstrasse 160) angeführt werden soll. Die Verarbeitung des Gaswassers gestaltet sich folgendermassen:

Gaswasser kommt aus dem Reservoir, passirt Schwimmkugelgefäss *b*, welches einen ganz gleichmässigen Zulauf in die Colonne bewirkt, gelangt durch das Rohr *c*, in welches

Fig. 8.



ein mit Scala versehener Regulirhahn *t* eingeschaltet ist. in das Röhrensystem des Vorwärmers *J*, steigt darin auf und fliesst durch die Rohrleitung *d* in die oberste Kammer der Colonne *A*, gelangt durch Ueberlaufrohre *a* von Kammer zu Kammer, wird durch die unter den Glocken austretenden Dämpfe aufgekocht und gelangt, von allen flüchtigen Ammoniakverbindungen befreit, durch ein langes Ueberlaufrohr a_1 bis fast auf den Boden des Zersetzungsgefässes *B*. In dieses Zersetzungsgefäss, welches mit einem Wasserstandszeiger *s* versehen ist, wird von Zeit zu Zeit durch die Pumpe *G* entsprechend viel Kalkmilch eingeführt, um

die vorhandenen fixen Ammoniakverbindungen zu zersetzen, während durch eine besondere, eigenartige Dampfeinströmung *p* das eintretende Gaswasser beständig mit Kalkmilch vermischt wird. Die Dampfleitung ist mit einem Universal-Dampfreducirventil *W* versehen, und wird die Dampfeinströmung so regulirt, dass das zersetzte Gaswasser in der Höhe des Zersetzungsgefässes *B* und unter Mitwirkung eines dafür angebrachten Siebbodens, um die Wallungen zu brechen, von überschüssigen Kalk befreit und geklärt, durch das gebogene Ueberlaufrohr *e* in die Nebencolonne *C* überläuft. Auch hier gelangt das Gaswasser, wie in der Hauptcolonne, wieder durch Ueberlaufrohre von Kammer zu Kammer und wird in jeder einzelnen Kammer das gebildete Aetzammoniak abgetrieben, während sich das erschöpfte Wasser in dem Behälter *D* sammelt und durch den Hahn *f*, welcher nach dem Wasserstandszeiger *q* eingestellt wird, continuirlich abläuft. Da sich in *B* nach und nach Kalkschlamm ansammelt, so muss auch *B* zeitweise abgelassen werden. Der für die Destillation nothwendige Dampf tritt durch das Rohr *g* zunächst durch den Behälter *D* in die Colonne *C*, hat den Flüssigkeitsstand in sämmtlichen Kammern zu passiren, gelangt durch das Uebergangsrohr *h* durch *B* in die Colonne *A*, passirt hier wieder alle Kammern, verlässt, mit dem gesammten Ammoniak beladen, durch das Uebergangsrohr *i* die Colonne und tritt unter die Bleiglocke *F* in die Schwefelsäure des offenen Bleikastens *E*. Das Ammoniak wird von der Schwefelsäure gebunden, die nichtabsorbirten Gase, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und andere widerlich riechende, flüchtige Körper bleiben mit Wasserdampf unter der Glocke eingeschlossen und werden in dem Abgasungsrohre *k* durch den Bleikasten *l*, in welchen sich mit Schlitzen versehene Scheidewände wechselseitig eingesetzt befinden, in den Vorwärmer *J* geführt, hier werden die Wasserdämpfe durch das in einem Röhrensystem sich befindende, vorzuwärmende Gaswasser condensirt, und während das condensirte Wasser bei *m* abfliesst, werden die Gase bei *n* in irgend eine

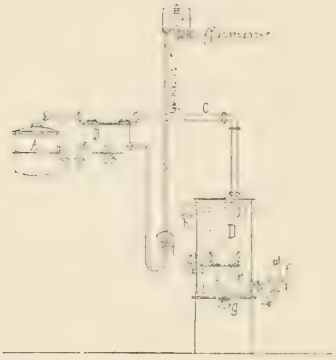
Feuerung geleitet, wo sie fast frei von Wasserdampf nunmehr fast vollständig verbrennen. Der Bleikasten *E* enthält Schwefelsäure von 42 bis 45° Beaumé (man bezieht die Schwefelsäure meist als 60°ige und verdünnt sie mit Wasser oder Mutterlaugen auf die angegebenen Grade). Hat der Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak in der Säure in *E* einen bestimmten Grad erreicht, so beginnt dasselbe auszufallen, wird nach vorne gezogen, und wenn die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt, mittelst eines siebartigen Schöpfers auf den ausgebleiten Abtropftrichter *N* gebracht. Die verbrauchte Säure wird natürlich von Zeit zu Zeit ersetzt. Das schwefelsaure Ammoniak wird nach dem Abtropfen noch centrifugirt, getrocknet und gemahlen, in Säcke gepackt und ist dann versandtfertig.

Darstellung von concentrirtem Ammoniakwasser.

Der Abtreibeapparat (Fig. 9) (Haupt- und Nebencolonne) ist derselbe wie bei Darstellung von Ammonsulfat: an Stelle des Vorwärmers *J* ist ein Condensationsgefäss *B* vorhanden, in welchem das Gaswasser durch die Destillationsproducte vorgewärmt wird und nach *A* weitergeht. Aus *B* gelangen die Destillationsproducte nach dem Kühler *D*, wo sie sich zu dem concentrirten Ammoniakwasser verdichten, dieses fliesst dann aus der Sammelkammer *e* nach der Beobachtungsglocke *f* aus. In dem Ueberlaufrohr unter der Glasglocke schwimmt ein Aräometer, durch welches die Stärke der ablaufenden Flüssigkeit controlirt wird. Das erhaltene Product stellt fast nur eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser vor, man kann daher über 14 bis 17° Beaumé wegen sonstigen Auskrystallisirens von Ammoncarbonat nicht gehen. Die Zufuhr des Dampfes wird so geregelt, dass das concentrirte Ammoniakwasser mit 15 bis 17° Beaumé (NH_3 Gehalt = bis 20%) abläuft. Das Kühlwasser für den Kühler fliesst bei *g* zu und bei *b* ab. Das aus dem Kühler kommende concentrirte Ammoniakwasser fliesst in einen schmiedeeisernen Monteju, aus dem

es mittelst Druckluft verladen werden kann. Diese Apparate werden in Grössen von 5 bis 6 m^3, bis 30 m^3 Leistungsfähigkeit pro 24 Stunden geliefert. Ohneweiters lässt sich aber die angeführte Construction nicht zum Abtreiben von Laugen übertragen, die ihr gesammtes Ammoniak fix gebunden enthalten, welches daher erst in B zur Entwickelung kommen würde, die Hauptcolonne A würde dann nur die Function eines Vorwärmers erfüllen, während der in diesem Falle entschieden zu kleinen Nebencolonne C die ganze Arbeit des Abtreibens des freigewordenen NH_3 überlassen bliebe. Gaswässer, die 1·5 bis 2% NH_3 enthalten, werden noch mit entschiedenem, wirthschaftlichem Nutzen verarbeitet, es hätte daher auch in unserem Falle keine Gefahr, um wegen des Kalkzusatzes nicht in Verlegenheit zu kommen, nur Laugen von 2% (respective 20 g in 1 l) zu erzeugen. Wie schon früher erwähnt, erfordert 1 m^3 einer solchen Lauge 38·4 kg Aetzkalk, da man aber leicht Kalkmilch von 300 g CaO in 1 l erzeugen kann, so würden pro 1 m^3 zu verarbeitender Lauge circa 130 l Kalkmilch von 28° Beaumé genügen. Die Apparate müssten, wie gesagt, nur mit verstärkten Nebencolonnen ausgerüstet werden, denn während bei Gaswasser rund nur $^1/_3$ des in den Apparat tretenden Ammoniaks von der Nebencolonne abzutreiben ist, stellt dies bei den Aussüsslaugen der Gasmassen das gesammte Ammoniak dar.

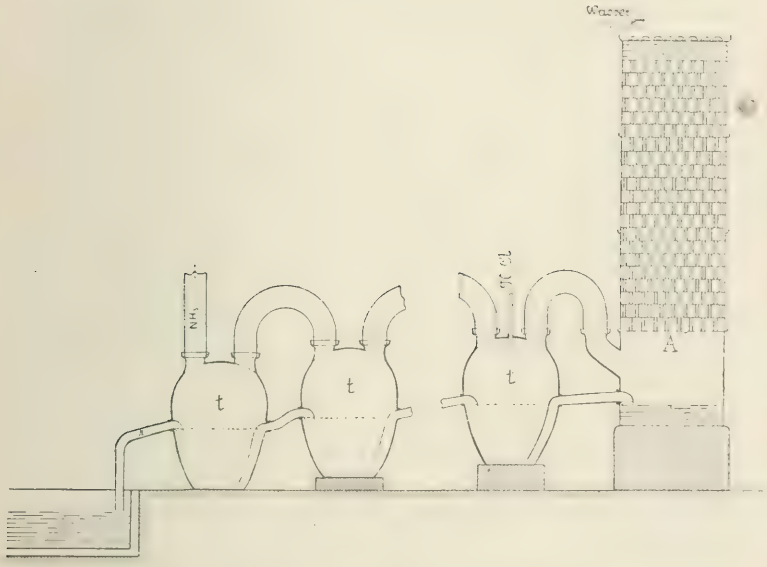
Fig. 9.



Die aus den Abtreibeapparaten kommenden Ammoniakdämpfe kann man entweder auf schwefelsaures Ammoniak, concentrirtes Ammoniakwasser oder Salmiak verarbeiten. Die Darstellung der beiden ersten wurde schon bei Beschreibung der Feldmann'schen Apparate angeführt, es ist nur zu bemerken, dass bei Verwendung der Laugen von

den Gasmassen ein roher Salmiakgeist erhalten wird, da ja die Kohlensäure fehlt, andererseits dadurch aber leicht Ammoniakverluste möglich sind, die man am besten vermeidet, wenn man die Abgase aus dem Kühler nochmals über Säure streichen lässt (also einen Absorptionsthurm, oder mit Säure gefüllte Tourills vorlegt). Die Darstellung des Salmiaks kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen. Man leitet,

Fig. 10.



wie Fig. 10 zeigt, die aus dem Abtreibeapparat kommenden, gut gekühlten Ammoniakdämpfe durch eine Reihe (7 bis 10) säurefester Tourills *t*, denen man im Gegenstrom Salzsäure entgegenfliessen lässt; ehe die Gase ins Freie treten, passiren sie noch einen mit Coaks oder Thonringen ausgefüllten Absorptionsthurm *A* (aus säurefesten Thonringen montirt), in welchem Wasser herabrieselnd, Ammoniak- und Salzsäureverluste verhindern soll. Der dem Thurm unmittelbar folgende Tourill empfängt Salzsäure direct aus dem Ballon mittelst Glasheber, ein eingeschobenes Stück kleinen Gummi-

schlauches gestattet mittelst Quetschhahn das Reguliren des Salzsäurezuflusses. Ein Sumpf nimmt die ablaufende Salmiaklauge auf, von welchem sie mittelst Bleiinjectors in ausgebleite, mit Dampfschlangen (aus Blei) versehene Holzgefässe gedrückt und bis zur Hautbildung eingedampft wird. Dann erfolgt das Ablassen in ebenfalls ausgebleite, flache Krystallisationswannen. Für eine Production von 500 *kg* Salmiak in 24 Stunden (Tag- und Nachtschicht) ist eine Anlage, bestehend aus 7 bis 10 Tourills (Höhe = 1 *m*. grösste Breite = 0·75 *m*). einem Thonthurm von 3 *m* Höhe, ausgebleiten Sumpf von 3 bis 3·5 m^3, zwei Eindampfwannen (2 × 1·5 × 0·5 *m*), 3 bis 4 Krystallisationswannen von gleichen Dimensionen wie die Eindampfwannen, erforderlich. Das Eindichten und Dichtmachen der Bögen geschieht am besten mit einem Kitt, bestehend aus feinfaserigem Asbest, Schwerspat und Wasserglas.

Für Verbindung der Tourills untereinander nimmt man Glasröhren, die man mittelst Holz- oder Kautschukstöpsel eindichtet und aussen mit dem oben angeführten Kitt bestreicht. Soll dieser Kitt wirksam sein, so muss man demselben Zeit zum Trocknen lassen. Auf den in der Skizze angeführten Weg ist zu achten, ebenso dass das aus dem letzten Tourill in den Sumpf führende Glasrohr *(r)* im Tourill unter die Flüssigkeit taucht, um Ammoniakverluste zu vermeiden. Was das Arbeiten anbelangt, so ist Folgendes zu beobachten:

Gutes Kühlen der aus dem Abtreibeapparate kommenden Dämpfe, der Säurezufluss wird so geregelt. dass in dem Sumpf eine ganz schwach ammoniakalische Lauge tritt, auch beim Eindampfen darf die Flüssigkeit nicht sauer werden, da sonst der Salmiak zu bleihältig wird. Unmittelbar vor dem Ablassen zum Krystallisiren (also wenn Hautbildung eintritt) säuert man mit Salzsäure ganz schwach an. stellt Dampf ab, lässt etwas absitzen und hebert die klare Lauge mit Glasrohr oder Kautschukschlauch ab und lässt durch ein Filtertuch, das über einen Holzrahmen gespannt ist, die Lauge in die Krystallisirwannen laufen. Treibt man das

Eindampfen bis zur sehr starken Hautbildung, so erhält man gröberen Salmiak, dadurch, dass sich an der Oberfläche eine derbe Krystallhaut bildet, die zu Boden fällt, worauf sich wieder eine neue bildet u. s. f. Oefteres Rühren mit Holzkrücken bedingt feinen Salmiak. Ist die Krystallisation beendet, so lässt man die Mutterlauge in den Sumpf, und centrifugirt den Salmiak bei gleichzeitigem schwachen Bespritzen mit Wasser. Ist der Salmiak gut auscentrifugirt, so ist er direct verpackungsfähig (in Fässern). Theoretisch erhält man durch Sättigen einer z. B. 30%igen Salzsäure mit reinem Ammoniakgas eine bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Salmiaklösung, aus der also direct Salmiak ausfallen müsste. Bei der eben geschilderten Darstellung erhält man aber im besten Falle eine eben gesättigte Salmiaklösung, denn es dürfen sich wegen der Säurecirculation keine Krystalle ausscheiden, dann kommt trotz Kühlung immer noch genug Wasserdampf mit, und weiters trägt der Absorptionsthurm durch seine Berieselung zur Verdünnung bei. Da in 100 Theilen Wasser bei 10° C. 33 Theile Salmiak, bei 100° C. 77 Theile löslich sind, so muss man ungefähr bis zur Hälfte verdampfen, um krystallisationsfähige Laugen zu erhalten. Vom Arbeiter muss bei dieser Methode grosse Aufmerksamkeit verlangt werden, er muss den Säurezufluss dem Ammoniak entsprechend regeln, keine zu grossen Wassermengen zum Berieseln verwenden, besonders aber darf er kein Heisswerden der Tourills eintreten lassen (gute Kühlung der Ammoniakdämpfe, nicht zu forcirtes Abdestilliren), da sonst der Fall eintreten kann, dass sämmtliche Tourills springen. Die zweite Methode besteht darin, dass man concentrirtes Ammoniakwasser mit Salzsäure sättigt. Man nimmt diese Operation in ausgebleiten, mit Abzug versehenen Gefässen vor, indem man beide Flüssigkeiten ziemlich gleichzeitig eintreten lässt. Auch diese Art zu arbeiten liefert keine direct krystallisationsfähigen Laugen, man muss ebenfalls wie früher eindampfen. Der auf die eine oder andere Art gewonnene Salmiak weist immer, oft sehr bemerkbare Mengen Blei und Eisen auf. Letzteres stammt aus der Roh-

salzsäure, ersteres aus den Eindampfwannen, besonders von den Bleischlangen. die daher auch keine allzulange Lebensdauer aufweisen. Für die Reinheit des Salmiakes wäre das Eindampfen in Thongefässen mit Thonschlangen, wie solche von Specialfabriken geliefert werden, oder in säurefest glasirten Eisengefässen mit eingegossenen Dampfschlangen jedenfalls vortheilhafter.

γ) Aufschliessen der unlöslichen Ferrocyanverbindungen in den ausgesüssten Massen.

Als Aufschlussmaterialien können nur Kalk, höchstens noch Soda, respective Aetznatron in Frage kommen, weiters kann dies geschehen, wie schon früher erwähnt, mittelst mechanischer Vorrichtungen (Rührwerke) oder einfacher Filterkästen.

Aufschluss mittelst Rührwerken. Derselbe hat anfänglich etwas Bestechendes für sich, da ja eine Masse, die in Bewegung erhalten wird, unstreitig mehr Gelegenheit hat, mit dem Zersetzungsmittel zusammenzukommen, daher kürzere Aufschlussdauer, auch mit Ueberschüssen des Aufschlussmittels kann man sparsamer umgehen, wenn nöthig mit gesteigerter Temperatur durch Dampfeinleiten arbeiten etc.

Aber der Pferdefuss kommt auch hier zum Vorschein. Alle in Rührwerken behandelten Massen filtriren nicht mehr freiwillig, da ein grosser Theil der Masse durch die Bewegung zu einem feinen Schlamm verrieben wird, der alsbald jedes Filter zersetzt; Saugfilter erweisen sich als unzulänglich, man muss zu Filterpressen greifen, da auch ein Absitzenlassen nicht zum Ziele führt. Für eine tägliche (24 Stunden) Verarbeitung von 6000 *kg* Gasmasse sind mindestens vier Rahmenfilterpressen à 30 Rahmen (Rahmen = 58 × 58 × 2·5 *cm*) nothwendig, die selbstverständlich mit Auslaugung versehen sein müssen. Wie dadurch die Apparatur einer Fabrik, da ja noch die Schlammpumpen, der Antriebsmotor für die Pumpen und Rührwerk dazu kommen,

vergrössert und complicirt wird, kann man sich vorstellen, ohne dass man noch dazu wesentlich an Platz gegenüber der später zu besprechenden Aufschliessung mittelst Filterkästen gewinnt. Ein grosser Uebelstand ergibt sich daraus, dass trotz vorhergegangenem Mahlen mittelst Desintegrator noch immer circa $^1/_3$ der Masse nach dem Aufschlusse als ziemlich grobkörniges Material vorhanden ist. Kommt solches in die Leitungen und Pressen, sind Verstopfungen unausbleiblich, man muss daher entweder so fein mahlen, dass alles Material die Filterpressen passiren kann, oder man muss nach Beendigung der Zersetzung mit schwachen Laugen (vom Auswaschen der Schlämme herrührend) verdünnen, die groben Partikelchen absitzen lassen und nur das feine abpressen. Unvortheilhaft dünne Laugen (oft nur 20 bis 50 g $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2 O$ in 1 l) sind die Folge davon. Bei sehr fein gemahlenen Massen kann man, da man mindestens gleichviel Flüssigkeit wie Gasmasse (dem Gewichte nach) ins Rührwerk bringen muss, Laugen von 120 bis 140 g $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2 O$ in 1 l erhalten, die Presskuchen, die circa 40% Wasser enthalten, weisen infolge dessen noch ungefähr 5% $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2 O$ vor dem Auslaugen auf; 50% des in der Masse vorhanden gewesenen Blaukalis (Masse zu 10% angenommen) müssen also in den Filterpressen ausgewaschen werden, bei den harten Kuchen keine leichte Arbeit.

Allerdings stellt sich die Sache meist nicht so krass, da das Verhältnis gleiche Theile Masse und Flüssigkeit eine sehr breiige Flüssigkeit ergibt, die sich nur schwer in den Leitungen und Pressen weiterbewegt, man also meist dünner arbeiten muss.

Ein Rührwerk, das 2000 bis 3000 kg Gasmasse in 2 bis 4 Stunden aufzuschliessen gestattet, ist das in Fig. 7 schon gelegentlich der Ammoniakdestillation dargestellte. Dasselbe ist aus Kesselblech (10 mm) genietet, hat einen Gesammtinhalt von 6·4 m^3. Da 2000 bis 3000 kg Masse einen Raum von 1 bis 1·5 m^3 einnehmen, so kann man noch mit 3 bis 2·5 m^3 Lauge arbeiten, das Rührwerk bis $^2/_3$ seiner

Höhe gefüllt gedacht. Rührrechen *(e)* und Flügel *(r)* dienen zum Inschwebehalten der Masse, nähere Besprechung verlangt nur die vertical verschiebbare Welle *w*. Dieselbe geht im Boden und im Deckel durch die Stopfbüchsen s_1, s_2, läuft in einem durch die Schraubenspindel *(u)* getragenen Lager *(l)*. Durch Drehung des Handrades *(h)*, das auf der fixen Eisenplatte *(b)* aufsitzt, kann die Spindel und dadurch das Lager *l* gehoben oder gesenkt werden. Welle *w* mit dem festverbundenen Rührrechen und Flügeln folgt selbstverständlich diesen Bewegungen. Der Antrieb des Rührwerkes erfolgt durch die Kegelräder k_1 und k_2; damit k_2 seinen Platz behalte, läuft es auf seiner Unterseite auf der Traverse *(t)*, in der Welle *w* ist eine kurze Furche eingelassen (der erforderlichen Hebung und Senkung von *w* entsprechend), in welche ein Vorsprung von k_2 eingreift und dadurch *w* mitnimmt. Diese Verschiebbarkeit der Welle hat den Vorzug, bei etwaigen Stillständen die Rechen *(e)* aus der Masse herauszubringen und die Wiederingangsetzung zu erleichtern. Die Arbeitsweise ist folgende: Man lässt zuerst die entsprechende Menge dünner Lauge ($1 m^3$) ins Rührwerk ein, setzt dasselbe in Gang und bringt nun durch Mannloch *m* die Masse (2000 bis 3000 *kg*) ein. Hierauf erfolgen die Zusätze, eventuell Anwärmen durch Dampfeinleiten (durch *i*). Ist die Charge beendet und will man alles in die Filterpressen bringen, so lässt man unter Umrühren durch *A* ab, ist die Mahlung der Masse nicht fein genug, um dies zu ermöglichen, muss man also Grobes und Feines trennen, so lässt man noch während des Rührens dünne Laugen zufliessen, stellt dann das Rührwerk ab (nach einer halben Stunde hat sich das Grobe abgesetzt), der feine Schlamm wird durch das im Knie *(O)* bewegliche Rohr *(a)*, welches man bis nahe zum Groben herabsenken kann, in die Filterpressen abgelassen. Das Grobe rührt man noch 2- bis 3mal mit dünnen Laugen auf und verfährt weiter wie eben besprochen. Das Grobe wird dann behufs vollständigen Auswaschens in Filterkästen abgelassen. Die eben besprochene Art und Weise

liefert aber sehr dünne Laugen (20 bis 50 *g* $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2O$ in 1 *l*).

Aufschlussmaterialien: Als billigstes kommt in erster Linie der gebrannte Kalk in Betracht, allerdings muss derselbe in ziemlichem Ueberschuss angewandt werden, was zwar bei der Billigkeit desselben nicht so sehr ins Gewicht fällt, der späteren Verwerthung der erschöpften Massen (Abrösten für Schwefelsäuregewinnung) aber insofern hindernd in den Weg tritt, als dieser überschüssige Kalk dann Schwefel bindet.

Die aus einer grossen Zahl vom Verfasser durchgeführten Rührwerkversuche herausgehobenen und im Nachfolgenden angeführten Beispiele (Tabelle I) geben Aufschluss über Verhältnis von Gasmasse zu Kalk. Sämmtliche zu diesen Versuchen herangezogenen Massen waren zuerst mittelst Desintegrators gemahlen (so dass dieselben ein 4 *mm* Sieb vollständig passirten) und ausgesüsst. Nach beendetem Aufschlusse konnten ungefähr $^2/_3$ als feiner Schlamm durch die Filterpressen abgepresst werden, $^1/_3$ war Grobes, kam auf Filterkästen und wurde durch Waschen mit Wasser von den löslichen Verbindungen befreit. Für Neutralisation nach dem Aussüssen noch vorhandener unlöslicher Sulfate können pro 100 *kg* Gasmasse 11 *kg* CaO angesetzt werden. Der Kalk wurde als gelöschter Kalk mit circa 50% CaO zugegeben. Alles andere, Rührdauer, Temperatur etc. ist aus der Tabelle ersichtlich. (Für $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2O$ ist in der Tabelle der Abkürzung halber *Blk.* [Blaukali] angeführt.) Fürs erste fällt in die Augen, dass trotz der mehrfachen theoretischen Kalkmenge (Nr. 1 und 4) Rühren bei gewöhnlicher Temperatur (20 bis 30° Celsius) keine besonderen Aufschlüsse (nur bis 66% der vorhandenen $K_4 Fe Cy_6$ $3 H_2O$ Menge) zur Folge hat, merkwürdig ist in 4 die Steigerung des Aufschlusses bis auf 72% durch Verdünnen. Bei ungefähr gleicher Kalkmenge wie bei 1 und 4, aber Erhöhung der Temperatur auf 45° Celsius, respective 60° Celsius, werden Aufschlüsse bis 78% (Nr. 2 und 3) erzielt, ohne dass der Rhodan-

Tabelle I.

Nr.	Gasmasse in *kg*	Mit Proc. *Blk.*	= *kg Blk.*	Gerührt oder in Ruhe	Das in der Masse vorhandene *Blk.* erfordert theoretisch *kg CaO*	Zugesetzte *CaO*-Menge in *kg*	Temperatur	Nach Stunden	Waren aufgeschlossen *kg Blk.*	Oder von der vorhandenen *Blk.*-Menge Proc.	Der aufgeschlossenen *Blk.*-Menge entsprechen theoretisch *kg CaO*	Rhodan als NH_4SCN in *kg*	Flüssigkeitsvolumbetrag m^3
1.	6000	11·46	687·6	gerührt	182·5	500·0	24° C.	12	435·0	63·0	115·5	15·6	3
				„		500·0	30° C.	14	442·0	64·0	117·3	17·0	
				„		500·0	35° C.	16	447·0	65·0	118·6	21·8	
				„		500·0	45° C.	18	484·4	70·4	128·6	—	
2.	6000	11·07	664·0	gerührt	176·2	282	60° C.	2	432	65·2	114·6	10·5	3
						336	60° C.	4	473	71·5	125·5	38·6	
						423	60° C.	6	497	75·0	131·9	60·0	
						470	47° C.	13	520	78·3	138·0	66·0	
3.	6000	11·92	715·0	in Ruhe	190·0	300·0	28° C.	48	336	47·0	89·2	17·2	3
				gerührt		—	45° C.	50	336	47·0	89·2	17·2	
				„		400	45° C.	52	517	72·1	137·2	—	
				„		500	45° C.	54	563	78·6	149·4	26·1	
4.	6000	11·78	706·8	in Ruhe	187·6	300	26° C.	12	391	56·0	103·8		3
				gerührt		400	26° C.	13	438·4	62·5	116·4		
				„		500	26° C.	14	466·0	66·0	123·7		
									509	72·0	135·1		11
5.	4500	9·47	426·1	gerührt	113·1	300	55° C.	1	365·5	85·77	97·0	31·7	3
				„		350	55° C.	3	369·2	86·64	97·98	57·5	
				„		400	50° C.	6	344·5	80·85		120·8	
6.	4500	9·75	439·0	gerührt	116·5	300	55° C.	2	372·4	84·83	98·83	42·2	3
				„		350	55° C.	4	379·7	86·49	100·77	55·2	
				„		400	47° C.	6	357·6	81·45	—	90·8	

Tabelle II.

Nr.	Gasmasse in *kg*	mit Proc. *Blk.*	= *kg Blk.*	Das in der Masse vorhandene *Blk.* erfordert theoretisch *kg CaO*	I. Zusatz in *kg*	II. Zusatz in *kg*	Temperatur	nach Stund.	Waren aufgeschlossen *kg Blk.*	Oder von der vorhanden. *Blk.*-Menge Proc.	Dem Zuwachs an *Blk.* entsprechen theoretisch in *kg*		Rhodan als NH_4CNS in *kg*	Flüssigkeitsvolum in m^3
1.	6000	11·12	667·2	177·1		148 *kg NaOH*	45°	2	377·0	56·5		147 *NaOH*	9·0	
					50 *CaO*	—	45°	3	453·9	68·03	20·41 *CaO*		9·9	
					50 „	—	45°	4	515·0	77·19	16·22 „		10·4	4·5
					50 „	—	47°	5	573·2	85·91	15·45 „		12·9	
					50 „	—	48°	6	610·8	91·54	9·98 „		19·8	
					50 „	—	48°	7	589·3	88·32			29·9	
						50 Soda + 50 gebr. Kalk	45°	7	647·2	97·00		29·08 Na_2CO_3	44·4	
2.	4500	10·24	460·9	122·3	200 *CaO*	—	45°	2	343·88	74·6	91·3 *CaO*			
						90 *kg NaOH*	38°	1	422·00	91·5		29·6 *NaOH*	—	—
3.	4500	9·87	444·4	119·0	200 *CaO*	—	45°	2	334·1	75·18	88·67	31·88	11·16	5·94
					—	90 *kg NaOH*	38°	1	418·2	94·1			15·5	6·84
4.	4500	9·7	436·9	115·9	200 *CaO*	—	45°	2	339·7	77·75	90·15			
					—	90 *kg NaOH*	38°	1	413·4	94·62		27·9 *NaOH*	—	4—5
5.	4500	10·64	479·1	—	—	74 *kg NaOH*	38°	2	196·5	41·01	—	75 *NaOH*	10·15	
					78 *CaO*	—	45°	4	324·8	67·79	34·05	—	10·40	4—5
					52 „	—	45°	6	390·9	81·59	17·54	—	11·90	
					78 „	—	45°	8	459·3	95·87	18·15	—	22·60	
6.	6000	11·0	660·0	331 Na_2CO_3	—	100 Soda + 200 gel. Kalk	38°	1	181·8	27·54	—	91·32 Na_2CO_3	10·4	
						222 *kg NaOH*	38°	1	474·1	71·83	—	110·8 *NaOH*	18·8	
						—	38°	4	489·0	74·04	—	7·45 Na_2CO_3	18·8	
						100 Soda + 100 gel. Kalk	—	—	553·1	83·80	—	32·2 Na_2CO_3	18·8	
						100 Soda + 100 gel. Kalk	-		618·8	93·76	—	30·03 Na_2CO_3	26·3	7·75

gehalt noch wesentlich steigt. Diese eben angeführten Chargen von 6000 *kg* stehen bezüglich der Resultate hinter den mit 4500 *kg* (Nr. 5 und 6) wesentlich zurück, vielleicht schon deshalb, weil das Rührwerk die kleinere Menge mechanisch besser bewältigen konnte. Nr. 5 und 6, die Aufschlusszahlen bis 86·6% aufweisen, zeigen deutlich, dass man mit der Temperatur für nicht zu lange Zeit (bis 4 Stunden) getrost bis 55° Celsius gehen kann, eine längere Dauer bringt Verlust an Blaukali durch Rhodanbildung hervor. Rechnet man bei Nr. 5 und 6 je 50 *kg* CaO für Sulfat ab, so beträgt die zugegebene CaO-Menge gerade das Dreifache der theoretisch für die Umsetzung des Blaus nothwendigen. Theilweise um besseren Aufschluss zu erzielen, theilweise aber auch aus Rücksicht auf oft folgende Ausfällung als Blau (um auch Eisenvitriollösung benützen zu können) hat man mit weniger Kalk gearbeitet, dafür aber gegen Ende der Charge Soda mit Kalk gemischt, oder Aetznatronlauge zugesetzt. Wie sich die Aufschlüsse in diesem Falle gestalten, zeigt Tabelle II. Dieselbe weist sämmtliche mögliche Fälle auf, d. h. Aufschluss nur mit $NaOH$, Nr. 6 (respective Na_2CO_3 mit CaO gemischt zugegeben), zuerst mit CaO, dann mit $NaOH$ (Nr. 2, 3, 4) aufgeschlossen, ebenso den umgekehrten Weg, zuerst $NaOH$ dann CaO (Nr. 1). In allen Fällen sind die Aufschlüsse (91·5 bis 97%) als sehr gute zu bezeichnen, allerdings mit gewaltigen Ueberschüssen; so verhält sich z. B. in Nr. 6 das dem jeweiligen Zuwachs an Blaukali theoretisch entsprechende Na_2CO_3 zum wirklich zugesetzten, der Reihe nach wie 1:1·09, 1:2·04, 1:3·15, 1:3·02, dass aber auch bei ein und demselben Rührwerk die absolute Grösse des Rührwerkes, d. h. ob es die ihm zugemuthete mechanische Arbeit auch zu leisten vermag, eine grosse Rolle spielt, zeigt am besten Nr. 5, wo 4500 *kg* Masse auf die in der Tabelle ersichtliche Weise verarbeitet, einen sehr guten Aufschluss (95·87%) ergeben. 6000 *kg* derselben Masse im selben Rührwerk verarbeitet ($NaOH$ und CaO Zusatz natürlich der grösseren Masse entsprechend erhöht)

ergaben nur 75% Aufschluss. Bestimmt man in solchen Rührwerkslaugen, die erst den Kalkzusatz erhalten haben, z. B. Nr. 2, 3 und 4, Tabelle II, den Gehalt an *Blk.*, Rhodan, rechnet daraus den diesen Salzen entsprechenden *CaO*-Gehalt, ebenso wie viel *CaO* und $CaSO_4$ als solche bei der Temperatur des Rührwerkes gelöst sein können, und macht auch eine Kalkbestimmung, so stimmen gerechnete und gefundene Kalk(*CaO*)menge bis auf kleine Differenzen sehr gut überein. Macht man dasselbe nach dem *NaOH*-Zusatz, so wird man nur die Hälfte des berechneten *CaO*-Gehaltes finden, es muss also in diesem Falle das Salz $Ca\ Na_2\ Fe\ Cy_6$ in Lösung sein; allerdings sind die zugesetzten *NaOH*-Mengen nicht ausreichend, alles $Ca_2\ Fe\ Cy_6$ in $Na_4\ Fe\ Cy_6$ zu verwandeln, andererseits ist aber dennoch mehr *NaOH* vorhanden, als zur Bildung von $Ca\ Na_2\ Fe\ Cy_6$ nothwendig wäre, so dass ein grösserer Bruchtheil als die Hälfte des Kalkes ausgefällt werden könnte. Der Zuwachs an Blaukali, der durch den *NaOH*-Zusatz erfolgt, ganz auf Conto des *NaOH* gesetzt und die dafür nothwendige *NaOH*-Menge, von der zugesetzten abgezogen, führt meist auf eine *NaOH*-Menge, die der Hälfte des ausgefällten Kalkes entspricht. Demnach würde der *NaOH*-Zusatz nach der Formel wirken:

$$Ca_2\ Fe\ Cy_6 + 2\ NaOH = Ca\ Na_2\ Fe\ Cy_6 + CaO_2H_2,$$

das über diese Menge zugegebene *NaOH* würde dann auch unaufgeschlossenes Blau zersetzen und als $Na_4\ Fe\ Cy_6$ in Lösung bringen. Auch der im weiteren Verfolg der Fabrication aus diesen Laugen dargestellte Blauniederschlag mittelst $Fe\ Cl_2$ erweist sich immer noch als stark kalkhältig.

Jedenfalls dürfte das über den Aufschluss mittelst Rührwerk Gesagte genügen, um denselben als nicht besonders vortheilhaft erscheinen zu lassen. Sehr gute Aufschlüsse erzielt man nur mit theueren Materialien (Soda), Kalk allein ermöglicht bis 86·5% Aufschluss zu erreichen, ein Ziel, das man auch mittelst Aufschliessen in Filter-

kästen erreichen kann, ohne zur umständlichen, complicirten und theueren Rührwerksarbeit greifen zu müssen. die ausserdem noch dünne Laugen liefert.

Aufschliessen in Filterkästen.

Die dazu verwendeten Filterkästen haben genau dieselbe Einrichtung wie die zum Aussüssen der Massen (Fig. 4) bestimmten, auch die Arbeitsweise ist ganz analog der dort beschriebenen. Das Vorgehen ist folgendes: Die ausgesüsste Masse (deren letzter Wasseraufguss mit 0° Beaumé abgelaufen ist) lässt man einige Tage im Filterkasten stehen, damit sie gut abtropfen kann, dann wird sie ausgefahren, in flacher Schicht (20 *cm*) auf einem Stein- (Cement- oder Asphalt-)Boden ausgebreitet, und so weit trocknen gelassen, dass sie sich beim Anfühlen und Umschaufeln nicht mehr ballt. Ist dies der Fall, so streut man die bestimmte Menge (von welcher später die Rede sein soll) Kalkpulver darauf, und mischt durch öfteres Umschaufeln Kalk und Gasmasse äusserst innig. Ehe man die Masse nun in die Filterkästen bringt, wirft man sie noch durch ein 4 *mm* Sieb, zurückbleibende Brocken werden mit der Schaufel zerschlagen und dann ebenfalls durchs Sieb geworfen.

Den Kalk erhält man am einfachsten in der gewünschten staubförmigen Gestalt, wenn man den gebrannten Kalk mittelst Giesskannen nach und nach mit nur wenig Wasser besprengt; derselbe zerfällt dann in ein feines Pulver, das man mit 75% *CaO* annehmen kann. Was nun die Grösse des Kalkzusatzes anbelangt, so geht aus dem schon beim Rührwerksbetrieb Gesagten hervor, dass man mit grossen Ueberschüssen arbeiten muss.

Meist nimmt man den Kalkzusatz (als gebrannten Kalk) ebenso gross als den Gehalt der Masse an $K_4 Fe Cy_6 3 H_2 O$, dies stimmt auch mit den mitgetheilten Rührwerksversuchen z. B. Tabelle I Nr. 5 und 6 ziemlich überein. Grosser Kalküberschuss bringt zwar den Vortheil guter Aufschlüsse

mit sich, macht aber anderseits die Laugen leicht sulfidisch und bindet ausserdem beim folgenden Abrösten der ausgelaugten Massen Schwefel, der auf diese Weise für die Schwefelsäurefabrication verloren geht. Man thut daher am besten, jede neu angekommene Masse nicht nur im Laboratorium auf ihren Gehalt an Blau, Ammoniak, Sulfaten etc. zu untersuchen, sondern auch einen Aussüssungs- und Auslaugungsversuch mit derselben im Kleinen durchzuführen, wozu man sich am besten grösserer Glastrichter, die nach unten mit Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen sind, bedient. Ins Innere derselben bringt man kleinere Kieselsteine, legt auf diese das Filtertuch und dann die Gasmasse und arbeitet mit denselben analog wie im Grossbetriebe. Nicht bloss Gehalt an Blaukali und Sulfaten, Rhodan etc. ist für Grösse des Kalkzusatzes und Aufschliessung massgebend, auch die Beschaffenheit der Masse. Lockere, theerfreie Massen schliessen sich besser auf, als verbrannte oder mit Theer verunreinigte. Der praktische Versuch im Kleinen gibt da wie gesagt die besten Anhaltspunkte.

Sind die mit der entsprechenden Kalkmenge gut gemischten Massen in die Filterkästen eingefahren, so gibt man am Beginne dem ersten Kasten Wasser, bis dasselbe einige Millimeter über der Masse stehen bleibt, lässt je nach Umständen 12 bis 24 Stunden stehen, lässt entstandene $Ca_2\,Fe\,Cy_6$-Lauge in den Sumpf laufen, pumpt sie dann auf den zweiten Filterkasten, kurz verfährt genau so wie bei der Aussüssung beschrieben. Als Resultat wird man dann schliesslich, wenn die Laugen 8 bis 10 Kästen (wovon aber die ersten als schon im Auswaschen begriffen angenommen werden) passirt haben, 12 bis 14° Beaumé starke Laugen, die auch ungefähr 120 bis 140 g $K_4\,Fe\,Cy_6\,3\,H_2O$ in 1 l aufweisen, erhalten.

Ueber diese Stärke wird man nicht hinaus kommen, da das Ansteigen der Laugenconcentration, wie folgendes Beispiel zeigt, continuirlich kleiner wird.

Filterkasten Nr.	Erhalten			Abgelaufen mit			Differenz im Blaukaligehal pro Liter
	Grad Beaumé	Grad Celsius	*gr Blk.* im Liter	Grad Beaumé	Grad Celsius	*gr Blk.* im Liter	
1.	Wasser			5·9	15	54·7	54·7
2.	5·9	15	54·7	8·3	19	76·7	22·0
3.	6·6	15	55·5	8·6	21	89·8	34·3
4.	8·6	21	89·8	10	21	99·6	8·9

Hat man durch Vorversuche im Kleinen die richtige Kalkmenge bestimmt, so wird man klare, sulfidfreie Laugen mit mindestens 100 *g* $K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$ in 1 *l* erhalten, in der Gasmasse werden 0·8 bis 1·5% $K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$ (auf denselben Trockenheitsgrad gerechnet wie die eingeführte Masse) verbleiben, gleichgiltig ob die eingeführte Masse 7, 10 oder 14% Blaukali enthält. Auch dies ist ein Vortheil hochprocentiger Massen, denn während man bei 7%, 14·3% des Blaukalis verloren geben muss, beträgt dies bei einer 14% Masse nur 7·14%.

Analyse der Laugen. Man bestimmt meist nur die Grade Beaumé und Gehalt an Blaukali, letzteren einfach dadurch, dass man die Lauge mit etwas Bleicarbonat schüttelt (um etwa vorhandene Sulfide zu entfernen), filtrirt und je nach der Stärke derselben 10 bis 50 cm^3 nach Ansäuern mit Schwefelsäure direct nach Knublauch mit Kupfersulfatlösung titrirt. Ammoniakbestimmungen macht man durch einfaches Abdestilliren in vorgelegte Normal-Schwefelsäure, Rhodanbestimmungen wie bei Gasmassen angegeben.

Weiterverarbeitung der Rohlaugen.

Stammen dieselben von Aufschlüssen mittelst Rührwerken, bei welchen auch mit Soda-, respective Aetznatronzusatz gearbeitet wurde, so ist, wie schon erwähnt, nicht alles Ferrocyan als $Ca_2 Fe Cy_6$, ein Theil (unter Umständen alles) ist auch als $Na_4 Fe Cy_6$ vorhanden.

Die nur mit Kalk erhaltenen Laugen aus Rührwerken oder Filterkästen enthalten im Wesentlichen $Ca_2 Fe Cy_6$,

$Ca(SNC)_2$, NH_3, so weit es deren Löslichkeit entspricht auch CaO und $CaSO_4$, oft theerige und humusartige Bestandtheile (letztere bei Raseneisenerzen). Eine rationelle Weiterverarbeitung ist nur möglich durch Ausfällen des Ferrocyans, man kann diese Fällung vornehmen entweder:

Mit Eisensalzen, man erhält je nach Umständen verschiedenartig zusammengesetzte, allgemein als Blau bezeichnete Niederschläge;

mit Ammoniaksalzen, man erhält einen Niederschlag von $Ca(NH_4)_2\,Fe\,Cy_6$ (Ferrocyancalciumammonium);

mit Kaliumchlorid, man erhält einen Niederschlag von $Ca\,K_2\,Fe\,Cy_6$ (Ferrocyancalciumkalium).

α) Ausfällen mit Eisensalzen.

Hat man nur $Ca_2\,Fe\,Cy_6$ Laugen, so muss man Eisenchlorür oder Chlorid nehmen, hat man nur $Na_4\,Fe\,Cy_6$, so kann man auch mit Eisensulfaten (Eisenvitriol) arbeiten. Laugen, die von Rührwerken kommen (wo man meist mit höherer Temperatur arbeitet), enthalten immer Sulfide, sind ausserdem noch alkalisch (besonders vom freien Ammoniak), sie müssen daher erst in einer besonderen Wanne schwach sauer gemacht werden; den sich ausscheidenden Schwefel lässt man in derselben Wanne absitzen, zieht die klare Lauge mittelst Heber ab und vollzieht dann die Fällung mit der Eisenlösung. Da man selbstverständlich mit dem kleinmöglichsten Eisenüberschuss arbeitet, so erhält man kein wahres Berlinerblau bei Fällung mit Eisenchlorid, wie es der Gleichung:

$$3\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 2\,Fe_2\,Cl_6 = \underbrace{Fe_7\,Cy_{18}}_{\text{Berlinerblau (Ferriferrocyanid)}} + 12\,KCl$$

entsprechen würde, sondern ein solches, in dem je nach Umständen grössere oder geringere Mengen Eisen durch NH_3, Ca oder Na, je nach der Natur der Lauge vertreten ist. Meist fällt man aber der Billigkeit wegen mit Eisenoxydulsalzen ($FeCl_2$ oder $FeSO_4$,) es entsteht dadurch ein

weisser, bei Luftzutritt rasch blau werdender Niederschlag, dem verschiedene Formeln zugeschrieben werden, z. B. $Na_2 Fe Fe Cy_6$ (Natriumferroferrocyanid), die Reaction würde also verlaufen:

$$Na_4 Fe Cy_6 + Fe SO_4 = Na_2 Fe Fe Cy_6 + Na_2 SO_4.$$

Andere geben dem Körper wieder die Formel $Na_6 Fe_5 (Fe Cy_6)_4$. Oxydationsmittel verwandeln denselben in lösliches Berlinerblau $Na_2 Fe_2 (Fe Cy_6)_2$ (Dinatriumferroferricyanid), ein Gemenge von beiden genannten Körpern ist jedenfalls der meist nur mit „Blau" bezeichnete Körper, der bei der Fällung der schwach angesäuerten Laugen mit $Fe Cl_2$ oder $Fe SO_4$ erhalten wird, noch complicirter dadurch, dass nicht bloss das Na, respective Ca in die Verbindung eintritt, sondern auch das meist in den Laugen vorhandene Ammoniak. Vorgenommen wird die Fällung, indem man die in eiserne oder hölzerne Reservoirs abgezogene Lauge nach und nach mit der Eisenlösung unter fortwährendem Umrühren versetzt; von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe, filtrirt und prüft, ob das Filtrat noch mit Eisenlösung einen Niederschlag gibt. Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man absitzen (mindestens 24 Stunden), hebert die klare, überstehende Lauge ab, und muss nun das Blau mittelst Filterpressen (Holz oder Eisen) abpressen.

Was nun diese Manipulation betrifft, so ist dieses Blau einer der unangenehmsten Körper, die man sich für Filtrirungen vorstellen kann. Der saure Charakter der Lösung verlangt Membranpumpen zum Volldrücken der Pressen, trübes Ablaufen des Filtrates ist die Regel, so dass man diesen Ablauf separate Klärgefässe passiren lassen muss, um Blauverluste zu vermeiden. Das Auswaschen mit Wasser dauert lange, die Blaukuchen stellen eine schleimige, zähe Masse dar, Filterrahmen also umständlich zu putzen. Die Presskuchen weisen einen Gehalt von circa 30% $K_4 Fe Cy_6 3 H_2 O$ auf. Die Weiterverarbeitung der Blaukuchen erfolgt durch Zersetzen mit Aetzkali, respective Aetznatron in Rührwerken. Nach der vorher angegebenen Zusammen-

setzung des Blaus erfolgt die Zersetzung nach den Gleichungen:

$$Na_2 Fe\,Fe\,Cy_6 + 2\,Na\,OH = Na_4\,Fe\,Cy_6 + Fe(OH)_2$$
$$Na_2 Fe_2(Fe\,Cy_6)_2 + 4\,Na\,OH = 2\,Na_4\,Fe\,Cy_6 + 2\,Fe(OH)_2;$$

man erhält also Eisenoxydulhydrat, ein Körper, bekannt durch schlechtes Absitzen und Filtriren. Derselbe muss ebenfalls mittelst Filterpressen filtrirt und ausgewaschen werden; besonders letztere Arbeit ist zeitraubend und liefert viel dünne Laugen. Da dieselben alle eingedampft werden müssen, so bedeutet dies grosse Kohlenverschwendung.

Weiters enthält das abgepresste Eisenoxydulhydrat, wenn z. B. $Ca_2\,Fe\,Cy_6$-Laugen gefällt wurden, aus vorher erörterten Gründen $Ca(OH)_2$ (da das zersetzte Blau Ca-hältig ist). Wollte man das erhaltene Eisenoxydulhydrat durch Lösen in Salzsäure zur Herstellung von Eisenlösung nutzbar machen, so hätte man durch dessen $Ca(OH)_2$-Gehalt kolossale Salzsäureverluste. Diese Presskuchen müssen also abgeführt und anderweitig verwendet werden. Es soll hier an dieser Stelle nicht näher auf diese Weiterverarbeitung der Rohlaugen eingegangen werden, sie gehört zu dem denkbar unrationellsten, was sowohl die mechanischen Schwierigkeiten als auch theueren chemischen Reagenzien betrifft (das ganze Kalium muss z. B. in Form von concentrirter KOH-Lauge in den Process eingeführt werden). Die soeben geschilderte Methode wurde zwar sowohl in Deutschland als auch in Oesterreich fabriksmässig betrieben muss aber, wie gesagt, als unrationell verworfen werden. Das Ausfällen als Blau hat nur dann einen Sinn, wenn man es auf diejenigen Laugen anwendet, die bei den Fällungen von $Ca(NH_4)_2\,Fe\,Cy_6$ oder $Ca\,K_2\,Fe\,Cy_6$ ablaufen, um die geringen in Lösung gebliebenen Blaukalimengen zu fällen.

β) Ausfällung mit Ammoniaksalzen.

Beruht auf der Schwerlöslichkeit des Doppelsalzes $Ca(NH_4)_2\,Fe\,Cy_6$. Als Ammoniaksalz verwendet man durchwegs Salmiak $(NH_4\,Cl)$, und zwar nicht als solchen, sondern

man muss die von der Auslaugerei aus den Filterkästen kommenden Laugen so ammoniakalisch halten, dass einfaches Neutralisiren mit Salzsäure genügt, um die genügende Salmiakmenge in Lösung zu haben. Ist die in Form unlöslicher Cyanverbindungen vorhandene Ammoniakmenge hinreichend, so kann man sämmtliche wasserlösliche Ammoniakverbindungen auswaschen, ist dies nicht der Fall, darf man mit dem Aussüssen nicht bis zur äussersten Grenze gehen, besser ist es aber, einen Theil der Masse ganz auszusüssen, und dann die der Ammoniakmenge entsprechende, frische Masse beim Mengen mit Kalk (dessen Zusatz man dem Ammoniak entsprechend etwas vermehren muss) zuzusetzen. Die also genügend ammoniakhältigen, aus der Auslaugerei kommenden Rohlaugen werden in ein kleines eisernes Rührwerk eingelassen, unter fortwährendem Rühren neutralisirt man mit roher Salzsäure, die man direct aus den Ballons zufliessen lässt. Zeigt Prüfung mit Lackmuspapier, dass man den Punkt getroffen hat, so lässt man directen Dampf in das Rührwerk eintreten, wärmt die Lauge auf 80° C. an, bei 75° C. beginnt die Doppelsalzausscheidung nach dem Schema:

$$Ca_2 Fe Cy_6 + 2 NH_4 Cl = Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6 + Ca Cl_2$$

Das ausgeschiedene Doppelsalz stellt einen weissen Körper mit einem Stich ins Blaue dar. Man stellt nun das Rührwerk ab, lässt absitzen (was sehr rasch der Fall ist), hebert überstehende Lauge ab, kann nun den Doppelsalzbrei nochmals mit wenig Wssser aufrühren und abermals abhebern, oder in Filterpressen drücken und auswaschen, oder auch in Filterkästen ablassen, deren Wirkung man durch Saugen unterstützt. Doch ist das Calciumammoniumdoppelsalz nicht besonders gut zu filtriren, besonders das aus saurer Lösung gefällte zeigt oft schleimigen Charakter, dagegen setzt es sich rasch und nur kleines Volum einnehmend zu Boden. Decantiren ist hier vorzuziehen. Das Doppelsalz ist nicht unlöslich, nur schwerlöslich, in reinem Wasser sind bei 25° C. 3·75 *g* pro 1 *l* löslich, durch überschüssig angewandten Salmiak

kann man zwar die Löslichkeit bis 1·6 *g* pro 1 *l* herabdrücken, doch sind dazu schon 30% Ueberschuss an Salmiak nothwendig. Fällt man z. B. Laugen, die 100 *g* Blaukali pro 1 *l* aufweisen, so wird man besser thun, die pro 1 m^3 in Lösung bleibenden 3·75 *kg* Blaukali nachträglich mit Eisenlösung zu fällen, als durch Salmiaküberschuss die Löslichkeit herabdrücken, da ja sowohl die angewandte Salzsäure, als auch das Ammoniak verloren sind, da ein Abdestilliren nicht lohnend ist.

Das auf diese Weise gewonnene Doppelsalz muss nun mit der entsprechenden Menge Kalk zersetzt werden, man thut dies am besten in einem Rührwerk, wie in Fig. 7 dargestellt. Das nach

$$Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6 + CaO = Ca_2 Fe Cy_6 + 2 NH_3 + H_2O$$

freiwerdende Ammoniak wird auf eines der schon früher besprochenen Ammoniakpräparate verarbeitet. Ist alles NH_3 abgetrieben, so resultirt eine im Wesentlichen $Ca_2 Fe Cy_6$-hältige Lauge, die man so concentrirt als möglich zu erzeugen trachtet. 20 bis 21° Beaumé = circa 350 *g* Blaukali im Liter. In derselben suspendirt ist gewöhnlich ein schwarzer Schlamm, den man mittelst Filterpressen ausscheidet. Man kann auch das $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$ direct mit Kalk und Pottasche wie folgt zersetzen:

$$Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6 + 2 K_2 CO_3 + CaO = K_4 Fe Cy_6 + 2 Ca CO_3 + 2 NH_3 + H_2O$$

und erhält Laugen von circa 28° Beaumé (heiss), die nach Concentration auf 30 bis 31° Beaumé heiss schon zur Krystallisation für Handelswaare angesetzt werden können (wenigstens das erstemal, so lange keine Mutterlaugen dabei sind). Man erhält aber im ersteren Falle (nur mit CaO zersetzen) reinere Laugen als im letzt angeführten, da dabei zu viel Kaliumsulfat, der Feind guten Blaukalis, in Lösung kommt. Vortheilhafter ist es, die durch Zersetzung von $Ca(NH_4)_2 Fe Cy_6$ mit CaO erhaltenen, reinen $Ca_2 Fe Cy_6$-Laugen mit Chlorkalium (KCl) zu fällen. Man erhält einen

Niederschlag von CaK_2FeCy_6, der durch Kochen mit Pottaschelösung nach:

$$CaK_2FeCy_6 + K_2CO_3 = K_4FeCy_6 + CaCO_3$$

direct (nach geringem Eindampfen) krystallisationsfähige Laugen liefert, deren Mutterlaugen ebenfalls oft benützt werden können. Diese doppelte Ausfällung hat zwar den Vortheil, sehr reine End-(Fein-)Laugen zu liefern, bedingt aber Salzsäure und Ammoniakverbrauch, und zwingt zum Arbeiten mit einem Körper $(CaNH_4)_2FeCy_6$, der sich zwar bedeutend besser handhabt wie Blau, nichtsdestoweniger aber noch manches zu wünschen übrig lässt. Man kann auch auf die Weise arbeiten, dass man sich im Rührwerk eine möglichst concentrirte Pottaschelösung ansetzt, und unter Umrühren die berechnete Menge Ca_2FeCy_6-Lauge zufliessen lässt. $Ca_2FeCy_6 + 2K_2CO_3 = K_4FeCy_6 + 2CaCO_3$.

Das umgekehrte Verfahren (Pottasche in Ca_2FeCy_6-Lösung) muss vermieden werden, da sonst CaK_2FeCy_6 ($Ca_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 = 2CaK_2FeCy_6$) ausfällt, das mit Pottasche-Ueberschuss wieder aufgeschlossen werden muss. Bedenkt man aber, dass KCl 52% K enthält, K_2CO_3 56% K, K_2CO_3 aber meist doppelt so hoch notirt als KCl, so ist es augenscheinlich financiell nicht vortheilhaft, alles Kalium in Form von K_2CO_3 einzuführen, sondern zweckmässer direct die Fällung mit Chlorkalium vorzunehmen.

γ) Fällung mit Chlorkalium.

Dieselbe beruht auf der schon angeführten Reaction:

$$Ca_2FeCy_6 + 2KCl_2 = CaK_2FeCy_6 + CaCl_2.$$

Das Ferrocyancalciumkalium ist ein leicht gelblich gefärbter, schwer löslicher Körper (6·36 g in 1 l Wasser von 25° C.), also etwas leichter löslich als das entsprechende Ammoniumdoppelsalz. Die Fabriken gehen in zweierlei Weise bei Verarbeitung der Rohlaugen (Ca_2FeCy_6-Laugen), wie sie die Auslaugerei liefert, vor. Entweder werden diese

Laugen direct mit KCl gefällt, zu welchem Behufe sie aber mindestens 100 g $K_4 Fe Cy_6 3 H_2 O$ pro 1 l enthalten müssen, oder man dampft diese Laugen vorher auf circa 20 bis 25° Beaumé (heiss) ein. Letzteres hat den Vortheil, dass man die Laugen reiner bekommt, da sich ein schwarzer Schlamm (wahrscheinlich herrührend von der Zersetzung humusartiger Substanzen und Carbonylferrocyancalcium) daraus abscheidet, der sonst mit in das Doppelsalz übergeht. Eindampfen erfolgt am besten in Eisenwannen mittelst Dampfschlangen. Hat man 20 bis 25° Beaumé heiss erreicht, so stellt man den Dampf ab, lässt absitzen, zieht hierauf die klare, noch heisse (mindestens 80° C.) Lauge in ein kleines Rührwerk ab und fügt unter fortwährendem Rühren eine etwas grössere (meist 5% Ueberschuss) als die theoretische Menge Kaliumchlorid in fester Form zu. Hierbei muss die Temperatur mindestens 80° C. betragen. Das Doppelsalz $Ca K_2 Fe Cy_6$ fällt als schwach gelblicher, gut absetzbarer Niederschlag aus, den man sammt Lauge auf ein gewöhnliches oder Saugfilter ablässt, schwach mit Wasser deckt, und dann der Weiterverarbeitung mit Pottasche unterzieht. Will man die Laugen, wie sie aus der Auslaugerei kommen, direct fällen, so bringt man sie in das Rührwerk, wärmt mit directen Dampf an, und geht dann genau so vor wie eben beschrieben. Das Kaliumdoppelsalz lässt sich im Gegensatz zum Ammoniumdoppelsalz leicht abfiltriren und auswaschen, man kann mit gewöhnlichen Filtern, ohne Saugen auskommen. Sowohl die von der Ammon- als auch Kali-Doppelsalzfällung ablaufenden Laugen werden, um das darin noch vorhandene Blaukali nicht verloren geben zu müssen, nach schwachem Ansäuern mit Eisenchlorür gefällt. Man nimmt diese Fällung in einer eisernen Wanne vor, die eine ganze Tagesproduction an Laugen zu fassen vermag. Das Umrühren besorgt man mit hölzernen Krücken.

Nach 24 Stunden zieht man die klare Lauge ab; hat sich im Laufe der Zeit genügend Blau angesammelt, so presst man dasselbe durch eine Filterpresse und zersetzt die Blaukuchen gelegentlich einer Doppelsalzzersetzung mit.

d) Feinlaugen.

Damit bezeichnet man jene Laugen, aus denen man Handelswaare auskrystallisiren kann. Sie stammen entweder von den schon früher angeführten Zersetzungen des Blaus, des Calcium ammonium-Doppelsalzes oder der des Kaliumdoppelsalzes. Das Kaliumdoppelsalz benöthigt zu seiner Zersetzung nur Pottasche, man nimmt einige Procente Ueberschuss.

$$Ca\,K_2\,Fe\,Cy_6 + K_2\,CO_3 = K_4\,Fe\,Cy_6 + Ca\,CO_3.$$

Diese ebenfalls im Rührwerke vorgenommene Zersetzung, welche man durch Dampfeinleiten (bis zum Kochen) unterstützt, hat den Vortheil, gleich sehr concentrirte Laugen zu liefern, da Pottasche und Kaliumdoppelsalz ja in fester Form eingebracht werden. Der entstehende kohlensaure Kalk hat die Eigenschaft, sich sehr rasch abzusetzen, worauf die Feinlauge, die man am besten 27° Beaumé heiss hält, abgehebert und in den Feinsieder, wo sie bis auf 30 bis 31° Beaumé (heiss) mit Dampfschlangen concentrirt wird, gepumpt wird. Der kohlensaure Kalk wird 3- bis 4mal mit geringen Wassermengen aufgerührt, die ersten Laugen nach dem Absitzen noch in den Feinsieder gepumpt, die nächstfolgenden dünnen Laugen in einem Sumpf gesammelt und zum Ansetzen der nächsten Doppelsalzzersetzung verwendet. Der Kalkschlamm wird auf ein gewöhnliches Filter abgelassen und dort fertig gewaschen. Der Feinsieder, in welchem die Concentration bis zur krystallisirfähigen Lauge 30 bis 31° Beaumé (heiss) vorgenommen wird, ist eine eiserne Wanne mit Dampfschlange, 30 bis 30 *cm* über dem Boden ist der Ablasshahn angebracht, um Mitreissen von Schmutz zu vermeiden, den man durch kurzes Stehenlassen zum Absetzen bringt.

e) Krystallisation.

Dieselbe wird in den sogenannten Feinkesseln, das sind circa 1·3 *m* hohe, oben mit 1 *m* Durchmesser, und nach unten parabolisch in eine stumpfe Spitze zulaufende guss-

eiserne Behälter, vorgenommen. Eine Holzverschalung in 5 bis 10 *cm* Entfernung umgibt dieselben, der Zwischenraum wird mit wärmeschützenden Stoffen (Asche, Strohklein etc.) ausgefüllt, um langsames Auskühlen zu ermöglichen.

Hat man die Feinlauge in dieselben eingelassen, so hängt man noch an darübergelegten Eisenstangen Schnüre ein, an denen sich dann die Krystalle (die sogenannten Trauben) ansetzen. Ein Holzdeckel, der noch mit Säcken bedeckt wird, schliesst den Kessel nach oben ab. Unbedingte Ruhe, also erschütterungsfreie Plätze, sind für die Feinkessel Hauptbedingung, um schöne Krystallwaare zu erhalten. Solche Feinkessel müssen mindestens 14 Tage stehen, um vollständig auszukrystallisiren. Die Mutterlauge wird nach beendeter Krystallisation abgezogen und gelangt wieder in den Feinsieder, die Krystalle werden von den Wänden abgeschlagen und so wie die Trauben leicht abgespritzt. Vor dem Verpacken werden die Krystalle in einem Dampftrockenschrank leicht getrocknet. Häuft sich das in den Laugen befindliche Kaliumsulfat (K_2SO_4) von der Pottasche und aus dem Doppelsalze stammend zu sehr an, so scheidet sich dasselbe beim Krystallisiren zuerst an den Wänden und den Schnüren ab, man kann eine Zeit lang durch Schaben mit Messern das Kaliumsulfat entfernen, häuft sich dasselbe aber zu sehr an, so resultiren unansehnliche und niederprocentige Krystalle. In diesem Falle nimmt man die Mutterlaugen aus der Fabrication, engt sie stark ein, lässt krystallisiren, und reinigt das Rohsalz (das oft nur 70 bis 80% $K_4FeCy_6H_2O$ zeigt) durch Umkrystallisiren.

Blaukali für Cyankalium.

Handelt es sich um genannte Verwendung, so lässt man das Krystallisiren unter Umrühren erfolgen (in kleinen maschinell angetriebenen Rührwerken), um Krystallbrei zu erhalten, der noch centrifugirt und mit Wasser gedeckt wird.

Analyse der Feinlauge.

Man bestimmt die Grade Beaumé's, $K_4 Fe Cy_6\ 3\ H_2O$-Gehalt (durch Titriren mit Cu-Lösung) und $K_2 SO_4$-Gehalt, letzteren dadurch, indem man eine gemessene Menge mit Salzsäure ganz schwach sauer macht, mit chemisch reiner Zinkchloridlösung so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, in einen Messkolben bringt, zur Marke auffüllt, filtrirt, und einen aliquoten Theil des Filtrats mit Chlorbaryum fällt.

f) Verarbeitung der Rohlaugen auf Ferrocyannatrium ($Na_4 Fe Cy_6\ 10\ H_2O$).

Da es keine schwer oder unlöslichen Natriumdoppelsalze gibt, so sind nur zwei Wege möglich, entweder Fällen als Blau und Zersetzen desselben mit Natronlauge. Die schon bei der analogen Blaukalidarstellung angeführten Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten treten auch hier auf, so dass man diesen Weg am besten nicht betreten wird, höchstens man zersetzt das Blau, welches von den Filtraten der Doppelsalzfällung stammt, mit $NaOH$. Man kann aber, wenn man es so nennen will, auch eine Fällung des Blaunatrons herbeiführen, und zwar auf folgende Weise: Dampft man z. B. die aus der Auslaugerei kommende Roh-($Ca_2 Fe Cy_6$) Lauge auf 20 bis 21° Beaumé heiss (circa 350 g $K_4 Fe Cy_6\ 3\ H_2O$ in 1 l) ein, versetzt so lange mit Soda, bis aller Kalk ausgefällt ist, und kühlt nun die abgeheberte $Na_4 Fe Cy_6$-Lauge ab, so krystallisiren circa 30% des vorhandenen $Na_4 Fe Cy_6$ aus. Im Grossen und Ganzen wird man aber die Ferrocyancalciumlaugen mit Soda umsetzen, eindampfen bis zur Hautbildung und krystallisiren lassen. Während bei den Feinlaugen, aus denen man Blaukali auskrystallisiren lässt, bei zu grossem Gehalt an Kaliumsulfat, dieses zuerst (als $K_2 SO_4$) auskrystallisirt, ist beim Blaunatron das entgegengesetzte der Fall, es krystallisirt zuerst $Na_4 Fe Cy_6\ 10\ H_2O$ und erst dann $Na_2 SO_4\ 10\ H_2O$ aus. Da Blaukali immer von Fällungen stammt, die Verunreini-

gungen also mit dem Filtrate grösstentheils entfernt werden, so ist es selbstverständlich, dass man leichter reinere Krystallwaare und auch länger zu verwendende Mutterlaugen erzielen kann. Anders beim Blaunatron, hier behält man die ganzen Verunreinigungen, besonders das Natriumsulfat, das am meisten hindert in den Laugen. Minderwerthige Erstkrystallisationen (80 bis 90% $Na_4 Fe Cy_6 10 H_2O$) sind die Folge. Man kann sich aber durch folgenden Kunstgriff helfen: $Na_2 SO_4$ erreicht bei 34° C. sein Maximum der Löslichkeit; concentrirt man nun die Feinlaugen bis 27° Beaumé (heiss) oder mehr, lässt sie dann unter Umrühren abkühlen bis auf 34° C. und erhält auf dieser Temperatur, so erhält man fein krystallinisches $Na_4 Fe Cy_6 10 H_2O$, das äusserst hochprocentig ist und beim nächsten Umkrystallisiren tadellose Waare liefert. Versuche im kleinen Massstabe durchgeführt, ergaben wenigstens befriedigende Resultate, die Durchführung im Grossen wäre einfach. Man brauchte nur in Gefässen mit eingegossenen Röhren (in denen man Dampf oder heisses Wasser circuliren lässt) und Rührwerk diese erste Krystallisation vornehmen. Die Einhaltung einer Temperatur von 34° C. würde auf diese Weise keine Schwierigkeiten bereiten. Anderseits könnte man, wenn die Sättigungsgrenze für $Na_2 SO_4$ nach öfterem Auskrystallisiren in den Laugen erreicht ist, dieses bei niederer Temperatur zum Auskrystallisiren bringen.

g) Rhodangewinnung.

Infolge geringer Nachfrage und niederen Preises stellen die meisten Fabriken, welche mit Gasmassen arbeiten, keine Rhodanverbindungen dar, sondern lassen dasselbe mit den Abwässern verloren gehen. Am tauglichsten hierzu erweisen sich jene Abwässer, die vom Abdestilliren der Ammoniaklaugen (vom Aussüssen herrührend) herstammen. Da diese der Hauptsache nach Rhodanammonium und schwefelsaures Ammoniak enthalten, sich letzteres aber mit dem beim Abdestilliren zugesetzten Aetzkalk zu dem schwer

löslichen Gips umsetzt, so enthält der Ablauf der Klärgrube grösstentheils Rhodancalcium $(Ca[SCN]_2)$, das man z. B. mit irgend einem Carbonat (Pottasche, Soda oder kohlensaurem Ammon) umsetzt, vom gefällten $CaCO_3$ trennt und in Eindampfgefässen mit Dampf concentrirt und krystallisiren lässt. Bei Darstellung von Rhodanammoniak nimmt man das Eindampfen wegen dessen Flüchtigkeit schon mit der $(Ca[NSC]_2)$-Lauge vor. Ein zweiter Weg besteht in der Fällung als Kupferrhodanür $(Cu_2[CNS]_2)$. Zu dem Zwecke werden die Laugen mit Kupfervitriollösung $(CaSO_4\,5\,aq.)$ versetzt, vom abgeschiedenen Gips abfiltrirt, schwefelige Säure (durch Verbrennen von Schwefel erzeugt) eingeleitet, und das ausfallende $Cu_2(SCN)_2$ mit Schwefelnatrium, Schwefelbaryum oder einem anderen Sulfid zu dem gewollten Salz umgesetzt. Selbstverständlich darf man sich bei allen Operationen, bei denen Kupferlösungen oder Niederschläge vorkommen, keiner eisernen Gefässe und Apparate bedienen, sondern muss alles in Holz oder Blei durchführen. Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, dass nach Hölbling (Mittheilungen des k. k. technologischen Gewerbemuseums, Wien 1896) Gasmassen nach Zusatz von Sulfiden, z. B. Baryumsulfid, unter Druck (im Autoclaven) innerhalb sehr kurzer Zeit ihr ganzes Blau in Rhodan umsetzen. Praktische Anwendung dürfte dieses Verfahren jetzt wohl kaum finden.

h) Directes Aufschliessen der Massen ohne vorhergehendes Aussüssen.

Diese Arbeitsweise wird man dann vorziehen, wenn wenig wasserlösliche Ammoniakverbindungen vorhanden sind, durchführen wird man sie nur in Filterkästen, nicht in Rührwerken, da in letzteren ein Steigern der Temperatur behufs Abtreibens von Ammoniak ausgeschlossen ist. ein Absaugen die Ammoniakdämpfe sehr verdünnt liefert. Die kalte Aufschliessung in Filterkästen. die man, um durch den Ammoniakgeruch nicht belästigt zu werden, bedeckt

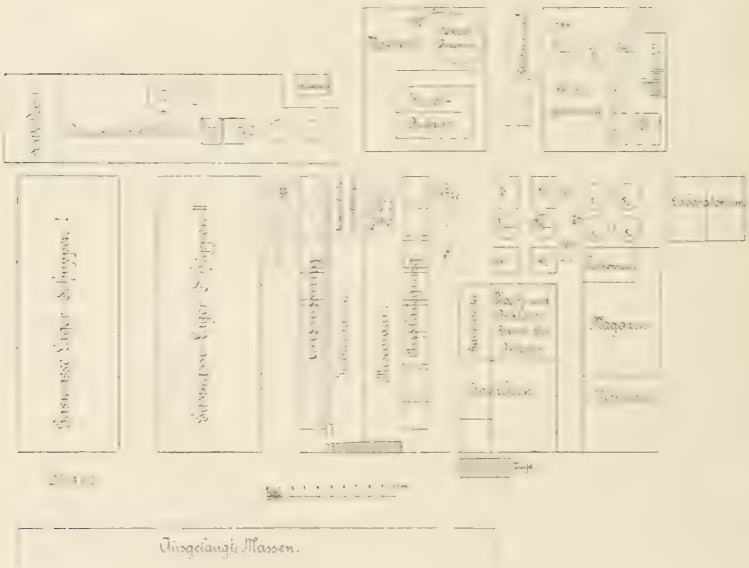
hält, hat den Vortheil, die Laugen, die freies Ammoniak, Rhodencalcium und Ferrocyancalcium enthalten, direct von den Filtern weg in einfachen Colonnenapparaten behufs Ammoniakgewinnung abdestilliren, und dann sofort, eventuell noch nach vorhergehendem Eindampfen, mit Chlorkalium fällen zu können. Letztgenannte Arbeitsweise stellt bei entsprechenden Massen den rationellsten Betrieb dar.

i) Beschreibung des Situationsplanes (Fig. 11).

Anlage der Fabrik ist für eine tägliche Verarbeitung von 3000 *kg* Gasmasse gedacht. Zwei Lagerschuppen (I und II) (21·5 × 8 *m*) gestatten bei einer Schütthöhe von 2 *m* einen Vorrath für 4 bis 6 Monate anzuhäufen. Von denselben gelangt die Gasmasse zum Aussüssen, wofür 8 Wannen (2 × 2·14 × 0·9 *m*) nebst den entsprechenden Sümpfen I, II und III vorgesehen sind. Pumpe p_1 bringt diese Laugen in das Hochreservoir für Ammoniaklauge, von wo sie zur Ammoniakdestillation gehen. Hiefür ist ein Colonnenapparat vorgesehen und Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak gedacht. (Sämmtliche Leitungen sind der Uebersichtlichkeit halber weggelassen.) Die abdestillirte Lauge fliesst in die Klärgrube, setzt dort den Gips ab, die Rhodancalciumlösung geht weiter in den Rhodansumpf, wo sie durch Pumpe p_1 ins Rührwerk R_3 gedrückt wird (aus Holz), mit Kupfersulfat der Gips ausgefällt und auf Filter N_3 abfiltrirt wird. In die davon abfliessende Lauge wird in Rührwerk R_1 schwefelige Säure (die vom Schwefelofen kommt) eingeleitet, das Kupferrhodanür mehrmals mit Wasser im Rührwerk decantirt, dann im selben Rührwerk z. B. durch Eintragen von festem Natriumsulfid ($Na_2S.9\,H_2O$) in Kupfersulfür und Rhodannatrium umgesetzt, mittelst Filterpresse Pr abfiltrirt, in E_3 eingedampft und in K_1 und K_2 zur Krystallisation gebracht. Das Schwefelkupfer muss entweder als solches verwerthet, oder durch Abrösten und Lösen in Schwefelsäure wieder in Kupfersulfat zurückverwandelt werden. Die ausgesüssten Gasmassen werden, wenn sie gut

abgetropft sind, aus den Filterkästen auf den Boden des Trockenraumes ausgebreitet, der zu diesem Zweck einen kleinen Fall und Rinne besitzt. Die getrocknete Masse wird im Mischraum mit Kalk gemengt, in die Auslaugegefässe gebracht (ebenfalls 8 Wannen à $2 \times 2{\cdot}14 \times 0{\cdot}9\,m$), die resultirenden Roh-($Ca_2\,Fe\,Cy_6$)-Laugen durch p_2 in das entsprechende Hochreservoir gedrückt, und von dort nach

Fig. 11.



Bedarf in die Eindampfwanne E_1 abgelassen, von wo sie nach genügender Concentration in das Rührwerk R_1 gelangen und dort mit Chlorkalium gefällt werden. Abfiltriren des Doppelsalzes ($Ca\,K_2\,Fe\,Cy_6$) erfolgt auf Filter N_1, Aufschliessen desselben mit Pottasche im Rührwerk R_2, die dabei resultirenden Feinlaugen werden in den Feinsieder E_2 gepumpt. Der Kalkschlamm ($Ca\,CO_3$) wird auf N_2 zu Ende gewaschen. Sumpf VIII dient zur Aufnahme dieser dünnen Waschlaugen, die wieder zu Rührwerksansetzungen benützt werden. Die im Feinsieder E_2 genügend (30 bis

31° Beaumé heiss) eingeengte Lauge wird in die Feinkessel (F_1 bis F_4) zur Krystallisation abgelassen, die dabei übrigbleibende Mutterlauge in Sumpf VII abgezogen und durch p_3 wieder in den Feinsieder E_2 gepumpt. Die aus den Feinkesseln herausgenommenen Krystalle werden im Trockenraum getrocknet und gelangen dann im Magazin zur Verpackung.

k) Anführung einiger auf Gasmasseverarbeitung bezüglicher Patente.

Im Nachfolgenden ist eine Reihe von Patenten angeführt, wie sie auf Verarbeitung ausgebrauchter Gasmassen zur Rhodan-, beziehungsweise Ferrocyangewinnung ertheilt wurden. Wie viel davon als lebensfähig in der Industrie zurückgeblieben ist, wird beim Durchlesen klar werden. Die in den vorhergehenden Capiteln angeführten Arbeitsweisen, nach denen in österreichischen, deutschen und belgischen Fabriken gearbeitet wird, stellen den derzeit allgemein üblichen Gang bei Verarbeitung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen dar.

Englisches Patent von Valentin, W. G. Nr. 3908, vom 12. November 1874.

Zuerst werden die löslichen Salze mit Wasser ausgelaugt, die erschöpfte Masse bei der Temperatur des siedenden Wassers mit Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder besser mit schwach gebranntem Dolomit behandelt. Es resultiren Laugen, welche $Mg_2 Fe Cy_6$ und $Ca_2 Fe Cy_6$ gelöst enthalten. Sie werden durch Fällen auf Berlinerblau weiterverarbeitet.

A. Vernon Harcourt (Journ. Gasb. 1875, S. 678) verarbeitet trockene Reinigungsmasse auf der Gasanstalt Burley wie folgt:

Masse wird mit Schwefelsäure behandelt. $Fe SO_4$ und $(NH_4)_2 SO_4$ lösen sich, Schwefel mit Blau gemengt bleibt zurück. Das Blau wird mit Ammoniak zersetzt und aus seiner Lösung mit Eisensalzen als Blau gefällt. Rhodanammonium wird in den betreffenden Laugen nach Hadow

durch Schwefelsäure und Braunstein in Ammonsulfat verwandelt.

Englisches Patent von Jonson Nr. 3551, vom 9. September 1876.

Ebenfalls mit Wasser die löslichen Salze ausgezogen, dann die Sägespäne abgeschlemmt, Schwefel mit Aetznatron oder Aetzkalk ausgezogen! Die Lösung wird dann mit Salzsäure gefällt, endlich werden noch farbige Verbindungen gewonnen.

D. R. P. Nr. 229, 3. Juli 1877.

Dr. G. Th. Gerlach. Massen zuerst mit reinem Wasser systematisch gelaugt, die erhaltenen Ammoniaklaugen mit Kalk abdestillirt. In denselben Kästen werden die Massen dann systematisch unter Zusatz von etwas Kalk gelaugt. Diese alkalischen Laugen werden entweder auf Berlinerblau oder Blutlaugensalz weiterverarbeitet. Die aufgeweichte zurückbleibende Masse wird einem Schlemmverfahren unterworfen und hierbei unreiner, 70% iger Schwefel erhalten, aus diesem wird reiner Schwefel mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt.

Englisches Patent Nr. 4118, 5. November 1877.

Spence. P. Masse zuerst in geeigneten Gefässen mit Wasser ausgewaschen, um Ammoniakverbindungen zu entfernen, dann wird die Masse an der Luft wieder getrocknet, mit der halben Menge gelöschten Kalk innig vermengt. In eisernen Gefässen mit doppeltem Boden wird die Mischung mit warmem Wasser (nicht über 70° C.) ausgelaugt. Die leicht angesäuerten Laugen werden auf Berlinerblau gefällt. Die ausgelaugte Masse wird nun in denselben Behältern mit Wasser zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine Lösung von Calciumpolysulfiden, aus welcher mit Salzsäure der Schwefel gefällt wird. Das so extrahirte Eisenoxyd dient wieder zur Reinigung von Leuchtgas.

D. R. P. Nr. 26.884, 6. Juli 1883.

H. Kuhnheim in Berlin und H. Zimmerman in Wesseling bei Köln am Rhein. Die von Schwefel und löslichen Ammoniaksalzen befreiten Reinigungsmassen werden

im lufttrockenen Zustande mit pulverförmigem Aetzkalk mit Hilfe von Desintegratoren, Mischtrommeln, Rühr- oder Walzwerken innig gemischt. Durch Erwärmen dieser Mischung in einem geschlossenen Apparate auf 40 bis 100° C., wobei das an Ferrocyan gebundene Ammoniak ausgetrieben wird, und darauffolgendes Auslaugen, erhält man eine Ferrocyancalciumlauge, welche entweder auf bekannte Weise auf Berlinerblau verarbeitet wird, oder zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz dient. Zu dem Ende dampft man die Laugen ein und fügt so viel KCl hinzu, als zur Bildung von Ferrocyancalciumkalium nöthig ist, welches Doppelcyanür sich sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ausscheidet, und welches durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in Blutlaugensalz übergeführt wird. Oder aber die oben erhaltene Kalkmischung wird direct ausgelaugt, wodurch eine ammoniakalische Ferrocyancalciumlauge resultirt, welche nach erfolgter sorgfältiger Neutralisation beim Aufkochen ein schwer lösliches Ferrocyancalciumammonium ausscheidet, das durch Erwärmen mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen zersetzt wird, wobei Ammoniak und eine reine Ferrocyancalciumlauge gewonnen wird, welche wie oben auf Berlinerblau oder Blutlaugensalz verarbeitet wird.

D. R. P. Nr. 33.936, vom 21. November 1884.

H. Hempel und A. Sternberg in Breslau.

Zuerst wird mit warmem Wasser (60° C.) die Gasmasse ausgelaugt, bis schwefelsaure- und Rhodansalze nicht mehr nachzuweisen sind, dann wird mit der 3- bis 5fachen der theoretisch nothwendigen Menge 10procentiger Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die resultirende Lösung von Ferrocyanammonium wird auf Berlinerblau oder Blutlaugensalz weiter verarbeitet.

D. R. P. Nr. 40.215, vom 14. November 1886.

C. Wolfrum in Augsburg. Bezweckt gleichzeitige Verarbeitung der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse und des Gaswassers. Die Gasmasse wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure extrahirt und die erhaltene sauere

Lösung wird mit Eisenocker oder anderen Eisenoxyden neutralisirt. Die eisenhältige Lauge wird mit dem zu entschwefelnden Gaswasser vereinigt. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure wird aus der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse Rhodanammonium entfernt und aus dem Ferrocyanammonium wird schwefelsaures Ammoniak erzeugt, während unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure und Berlinerblau neben Schwefel, welcher mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wird, im Rückstand verbleiben. Der durch Vermischen des Gaswassers mit der eisenhältigen Lauge erhaltene Niederschlag enthält circa 30% durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefel und circa 40% Eisenoxyd, theils als basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, theils als Berlinerblau. Nach Ausziehung des Schwefels kann der Niederschlag wieder mit dem zur Reinigung des Gases dienenden Eisenocker vereinigt werden. Das entschwefelte Ammoniakwasser wird durch Destillation von kohlensaurem Ammoniak befreit, worauf es in die Gaswäscher zurückkehrt, bis sich das Eindampfen und Verarbeiten auf schwefelsaures Ammoniak und Rhodenammonium lohnt.

D. R. P. Nr. 110.097, vom 29. Mai 1898, von E. Donath E. Ornstein, Brünn.

Die Gasreinigungsmasse wird zuerst mit mässig verdünnter Salzsäure oder einer anderen hierzu geeigneten Säure vom freien Eisenoxyd befreit, aus dem eventuell getrockneten Rückstande wird das vorhandene Berlinerblau mit concentrirter, roher Salzsäure ausgezogen, durch Zusatz von Wasser wird das Berlinerblau aus dieser Lösung gefällt. Das Patent beruht augenscheinlich auf der von W. Gintel (Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie 1879, S. 16) mitgetheilten Eigenschaft des Berlinerblaus, sich in concentrirter Salzsäure mit schwachgelber Farbe zu lösen. Lässt man die so erhaltene Lösung verdunsten, oder aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, so scheidet sich das Berlinerblau als krystallinischer Niederschlag anscheinend in kleinen Würfeln ab.

IV. Cyangewinnung aus Leuchtgas auf nassem Wege.

Einleitung.

Die nicht einfache Verarbeitung ausgebrauchter Gasmassen, sowie der Umstand, dass bei der trockenen Reinigung mit Eisenoxydhydrat im besten Falle noch immer $25^0/_0$ des gesammten Cyans verloren gehen, abgesehen davon, dass cyanhältiges Gas corrodirend auf Gasmesser wirken kann, müssen von vorneherein jenen Verfahren, die das gesammte Cyan und noch dazu ohne den unnöthigen Ballast von Schwefel, Rhodan und Ammoniakverbindungen zu gewinnen gestatten, den Vorrang neben der bisherigen, anfänglich eigentlich gar nicht beabsichtigten, Cyangewinnung einräumen. Alle diese Vortheile sind aber nur dann zu erreichen, wenn das Leuchtgas mit Flüssigkeiten gewaschen wird, welche die cyanbindenden Stoffe entweder gelöst oder suspendirt enthalten. Neben dem Chemismus des Vorganges spielt hier auch die praktische, mechanische Durchführung desselben eine wichtige Rolle, um neben Herbeiführung inniger Berührung von Gas und Flüssigkeiten auch unnöthige und schädliche Druckverluste im Apparatensystem der Gasanstalt zu vermeiden. Im Nachfolgenden soll so viel als möglich chronologisch vorgegangen werden.

Die verschiedenen Verfahren.

Schilling's Journ. f. Gasb. 1875, S. 399, enthält einen Artikel über Gewinnung von Ammoniak- und Cyanver-

bindungen bei der Gasbeleuchtung. In demselben wird vorgeschlagen, das rohe Leuchtgas auf nassem Wege, z. B. mit im Wasser aufgeschlämmtem Eisenoxydhydrat zu waschen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen; das ammoniakalische Wasser würde dann nach der Operation Ferrocyanammonium $\{(NH_4)_2 Fe\ Cy_6\}$ gelöst enthalten und grosse Mengen Schwefeleisen $(Fe\ S)$ suspendirt. Dies wäre also der erste Vorschlag, eine nasse Cyangewinnung betreffend, eine Weiterverfolgung desselben in der Fachwelt kann nicht nachgewiesen werden.

Verfahren in Croix.

Die erste fabriksmässige und erfolgreich durchgeführte Cyangewinnung (zwar nicht aus Steinkohlen-Leuchtgas, aber aus einem demselben ziemlich ähnlichen) erfolgte in der chemischen Fabrik Croix (Nord, Frankreich). Das Bulletin de la Société Chimique de Paris 1884, Volume 41, p. 449, enthält daselbst unter der Ueberschrift: Note sur la fabrication des cyanures simples et des prussiates à l'aide de la trimethylamine, par le procédé des M. M. Ortlieb et Müller; par M. Ed. Will folgenden, hier, unter Weglassung des Unwesentlichen, wiederholten Bericht: In der Fabrik zu Croix (Nord, Frankreich) wird ein Gemisch der drei Methylamine auf Cyanide verarbeitet und basirt dieser Process auf einer Reaction des Methylamin, die schon lange vorher durch Würtz (Annales de chemie et de physique (3) t. 30, p. 454) vorhergesagt worden war. Leitet man nämlich durch ein auf Rothglut gebrachtes Porzellanrohr Methylamin, so zersetzt es sich unter Bildung von HCN, $NH_4 CN$ und einem leuchtenden Gase. Diese Reaction wird fabriksmässig in Croix verwerthet. Zur Zersetzung der Methylamine bedient man sich dort einer auf Rothglut gebrachten Retorte, ähnlich wie sie zur Leuchtgasfabrication dienen. Das handelsübliche Trimethylamin wird vorerst in speciellen Kesseln in Dampf verwandelt, zersetzt sich bei der hohen Temperatur der Retorte und bildet in fortlaufender Folge die obgenannten Körper, welche zuerst in eine kleine fassartige Vorlage gelangen,

von wo sie ein weites Rohr zu den Absorptionsgefässen führt, in welchen sich die Separation vollzieht. Die erste Reihe derselben enthält Schwefelsäure, welche in einer derartigen Verdünnung gehalten wird, dass ein Auskrystallisiren des $(NH_4)_2 SO_4$, entstanden durch Zersetzung des $NH_4 CN$, ausgeschlossen erscheint. Die auf diese Weise freigewordene HCN mit der schon vorher in dem Zersetzungsgemisch vorhanden gewesenen und den brennbaren Gasen, gelangt nun in eine zweite Reihe von Absorptionsgefässen, in welchen die HCN entweder mit KOH oder $NaOH$ zusammentrifft, oder einfach mit Kalkmilch oder einem anderen Erdalkalioxydhydrat. Man erhält so mit grosser Leichtigkeit concentrirte Laugen der entsprechenden einfachen Cyanide, während das brennbare Gas, vollständig von HCN und NH_3 befreit, abgesaugt, in einem Behälter gesammelt und zur Beleuchtung dieses Theiles der Fabrik dient. Um die den Cyaniden entsprechenden Ferrocyanide zu erhalten, setzen die Erfinder der alkalischen Lauge eine bestimmte Menge Eisenoxydulhydrat zu, welches durch Fällung von $FeCl_2$ mit Kalkmilch erhalten wird, und mittelst Filterpresse filtrirt und gewaschen wird. Die Filterkuchen sind bei Ausschluss von Luft bis zum Momente des Gebrauches unveränderlich. Die Auflösung des $Fe(OH)_2$ vollzieht sich in den Absorptionsgefässen übereinstimmend mit der Bildung der Cyanverbindung. Eine einfache Filtration genügt, um unmittelbar und ohne Concentration direct krystallisirbare Blutlaugensalzlaugen zu erhalten. Die erste Krystallisation liefert ebenso reine Krystalle wie diejenigen, welche man nach der alten Methode nach der dritten Krystallisation erhält. Dieser hier beschriebene Process nützt fast den ganzen Stickstoff des Trimethylamins aus.

Der Process ist der Société anonyme de Croix patentirt D. R. P. Nr. 9409. Das nächste Patent, welches sich auf Cyanabscheidung auf nassem Wege erstreckt, ist das von Dr. Knublauch, Köln-Ehrenfeld. D. R. P. Nr. 41930, vom 18. August 1886. Es ist das Ergebnis der schon eingangs erwähnten äusserst verdienstvollen Arbeiten Dr. Knu-

blauch's, deren Beginn schon in das Jahr 1877 und die folgenden fällt, und die vor allem speciell bei der nassen Reinigung des Gases von Cyan bewiesen, dass es trotz Schwefelwasserstoff und Kohlensäure möglich sei, das gesammte Cyan in Form löslicher oder unlöslicher Ferrocyanverbindungen zu erhalten, und der dadurch für alle späteren Verfahren den Weg gewiesen hat. Dass das Knublauch'sche Verfahren nicht den Weg in die Praxis gefunden hat, dürfte einzig und allein auf die zur Zeit der Auflage des Patentes noch nicht so sehr gesteigerte Nachfrage nach Cyanverbindungen zurückzuführen sein. Nachfolgend das Patent.

Patent Dr. Knublauch.

Nach den Versuchen von Dr. Knublauch in Ehrenfeld bei Köln gestaltet sich die Abscheidung von relativ geringen Mengen Cyanverbindungen aus Gasen, welche ausserdem CO_2 und H_2S enthalten, durch Gemische von Alkali, alkalischen Erden oder MgO und Eisen, Oxyden oder Carbonaten desselben wesentlich vortheilhafter, wenn das Gas durch eine Flüssigkeit (nicht eine feste Masse), welche jene gelöst oder suspendirt enthält, geleitet wird. Die Ausbeute ist hier deshalb bedeutender, weil das Cyan überall mit Eisen- und Alkali-Molecülen gleichzeitig zusammentrifft, was bei festen Massen nur in sehr geringem Masse der Fall ist, nämlich nur an den im Vergleich mit der ganzen Masse relativ geringen Berührungsflächen der Eisen-Alkalitheilchen, und das wiederum nur so weit, als die Oberfläche der Theilchen nicht schon von CO_2 und H_2S angegriffen ist. Hat die Einwirkung der Gase auf die feste Masse einmal stattgefunden, so hört jede weitere Zersetzung auf, da Cyan oder Blausäure gebildetes FeS oder kohlensaures Alkali nicht zersetzen, während beim Absorbiren mittelst Flüssigkeiten das gebildete Doppelcyanür in Lösung geht, immer wieder neue Zersetzung stattfindet, und nur sehr geringe Mengen von CO_2 und H_2S mit absorbirt werden. Die Versuche zeigen nämlich, dass beim Durchleiten von

cyanhältigen Gasen, selbst mit sehr grossen Ueberschüssen an CO_2 und H_2S, durch eine Flüssigkeit, welche gleichzeitig Alkali und *Fe*-Verbindungen enthält, das Cyan mit solcher Energie Ferrocyansalz bildet, dass die Affinität der CO_2 und des H_2S gegenüber dem Cyan so geschwächt wird, dass nur geringe Mengen von H_2S und CO_2 zur Absorption kommen. Die Versuche stellten fest, dass das Verhältnis des absorbirten Cyans zu dem absorbirten H_2S ein ganz bestimmtes ist, nur von dem Verhältnis des in der Flüssigkeit befindlichen Alkalis zum Eisen und den Verbindungsformen von Alkali und Eisen selbst, aber unabhängig von den Ueberschüssen an CO_2 und H_2S zu dem vorhandenen Cyan. Es ist nach dem Verfahren möglich, das Cyan zu binden, und nur einen Bruchtheil von Cyan an H_2S zur Absorption zu bringen. Leitet man z. B. ein Cyan, CO_2 und H_2S-hältiges Gas durch eine Flüssigkeit, in welche *Fe O*-Salz und Alkali in dem für den Versuch am günstigsten Verhältnis eingetragen sind, so verschwindet nach nnd nach das gefällte $Fe(OH)_2$ vollständig, indem der grösste Theil desselben als Ferrocyankali in Lösung geht, während nur ein bestimmter Bruchtheil desselben als *Fe S* in der Lösung suspendirt bleibt. Während also beim Absorbiren mit festen Massen das gebildete Ferrocyan zu der ganzen Masse verschwindend klein ist, ist hier umgekehrt der grösste Theil des Alkalieisens in Ferrocyan übergeführt. Während nun bei festen Massen die geringen Mengen Doppelcyanür ausgelaugt werden müssen, resultirt hier direct eine an Doppelcyanür sehr reiche Flüssigkeit, welche vom Ungelösten getrennt und weiter verarbeitet wird. Ist ein gewisser Ueberschuss vom Eisen zum Alkali in der Absorptionsflüssigkeit enthalten, so bildet sich neben dem Doppelcyanür in Lösung gleichzeitig unlösliches Cyanürcyanid, welches dann aus dem Rückstande gewonnen werden kann. Durch Steigerung des Eisens zum Alkali kann man es dahin bringen, dass direct unlösliches Cyanürcyanid gebildet wird. Die Menge der Absorptionsstoffe für ein bestimmtes Gewicht Cyan hängt mit davon ab, ob man mit ein- oder zweiwerthigen Basen, mit Hydraten

oder Carbonaten derselben, mit $Fe(OH)_2$, $Fe_2(OH)_6$ oder Eisenerzen arbeitet. Im Allgemeinen aber kann man sagen, dass beim Operiren mit Eisen und Alkali oder Erden (MgO) auf je 1 Molecül vorhandene Blausäure (Cyan) annähernd 1 Molecül Alkali oder Erdalkali, Hydrat oder Carbonat und bedeutend weniger als 1 Molecül Eisenverbindung in der Flüssigkeit gelöst oder suspendirt vorhanden sein soll. Bei Eisenerzen und metallischen Eisen kann dessen Menge entsprechend der geringeren Reactionsfähigkeit überschritten werden, die Menge des Alkalis aber gleichbleiben.

Bei einem gewissen H_2S-Gehalte ändert sich zwar das Verhältnis, aber auch da kommen auf 1 Molecül Blausäure (Cyan) am besten annähernd nur 1 Molecül Alkali (Erde) und weniger als 1 Molecül Fe-Verbindung. Steigt der H_2S-Gehalt beliebig hoch, so ist an Menge und Verhältnis der Absorptionsstoffe nichts zu ändern, es wird mit denselben Mengen Eisenalkali das Cyan gebunden, und die Ueberschüsse an H_2S gehen unabsorbirt durch die Flüssigkeit. Da bei H_2S-hältigen Gasen der erste gegen die Menge des Cyans sehr hoch ist, z. B. bei Kohlendestillationsgasen, so ist auch die Gesammt-Schwefelausscheidung nur äusserst geringfügig und ganz nebensächlich und unerheblich. Die Menge der Flüssigkeit soll im Minimum so viel betragen, dass das Gas durch Druck oder Saugen die Flüssigkeit unter Blasenwerfen durchstreichen kann, oder dass Flächen oder dergleichen mit der Flüssigkeit berieselt werden können.

Das Patent lautet wie folgt:

Neuerung in der Gewinnung von Cyanverbindungen. Die bei der trockenen Destillation von Kohlen, Koke, Braunkohlen, bituminösen Schiefern, Torf oder Holz entstehenden Gase, sowie Hochofengase werden mit einer Flüssigkeit (Wasser- oder Salzlösung) in innige Berührung gebracht, welche einen oder mehrere der unter Gruppe A neben einen oder mehreren der unter Gruppe B näher bezeichneten Stoffe oder bei genügendem Ammoniakgehalte der Gase einen oder mehrere Körper der Gruppe B allein, gelöst oder suspendirt enthält.

Gruppe *A*. Alkalien, Ammoniak (Gaswasser), alkalische Erden, Magnesia und die kohlensauren Salze der genannten Basen.

Gruppe *B*. Eisen, Mangan und Zink, sowie die künstlich und natürlich vorkommenden Oxyde, Hydrate und Carbonate dieser Metalle.

Hierbei sollen auf je 1 Molecül in den Gasen enthaltenes Cyan annähernd 1 Molecül Alkali, Erdalkali (Magnesia) oder deren Carbonate mit weniger als 1 Molecül der unter *B* genannten Metallverbindungen oder bei Erzen oder Metallen selbst eine der geringeren Reactionsfähigkeit entsprechende grössere Menge neben annähernd 1 Molecül Alkali verwendet werden.

W. Foulis in Glasgow wurde am 18. Mai 1892 das englische Patent Nr. 9474 auf Gewinnung von Cyaniden aus Leucht- und Heizgas ertheilt. Dasselbe lautet: Gas wird nach vorheriger Entfernung des NH_3 in Berührung mit einer Na_2CO_3- oder K_2CO_3-Lösung gebracht, in welcher Eisencarbonat oder Fe_2O_3 suspendirt ist. Dieses Präparat wird beispielsweise nach folgender Vorschrift dargestellt: 25 *l* $FeCl_2$-Lösung, die 150 *g* *Fe* in 1 *l* enthält, gibt man zu einer Lösung von 7·5 *kg* calcinirter 98grädiger Soda in 150 *l* H_2O. Es fällt Eisencarbonat, die überstehende $NaCl$-Lösung wird abgegossen und der Niederschlag mit einer Lösung von 13·5 *kg* calcinirter Soda versetzt und das Ganze auf 200 *l* gebracht.

An Stelle der 13·5 *kg* Soda können 17·5 *kg* Pottasche verwendet werden. Ein zweckmässiger Absorptionsapparat besteht aus einem Skrubber, der durch horizontale Platten in mehrere Theile getheilt ist. Die Platten sind mit zahlreichen Löchern versehen, auf welchen kurze Rohrstücke sitzen, die mit Glocken bedeckt sind, deren jede einen hydraulischen Verschluss bildet, nach Art einer Rectificationscolonne oder des Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurmes. Das Absorptionsmittel wird in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder vorräthig gehalten und continuirlich oder intermittirend dem Skrubber zugeführt, wo es

durch Ueberlaufen über den Rand des Rohrstutzens aus einer Kammer in die andere tritt und unten schliesslich abgelassen wird. Das Gas geht von unten nach oben durch den Apparat und muss beim Uebertritt von einer Kammer zur anderen die Flüssigkeit passiren. Der Niederschlag soll durch den Gasstrom genügend in Bewegung erhalten werden. Eine seitliche Rohrleitung mit Auslass- und Verbindungshähnen gestattet aus jeder Kammer Flüssigkeit zu entnehmen oder dieselbe von einer zur anderen zu leiten.

An Stelle dieses Apparates kann auch ein Wäscher mit mechanischem Betrieb angewendet werden, wo grosse mit dem Absorptionsmittel benetzte Flächen dem Gasstrom ausgesetzt werden, z. B. durch rotirende Bürstenwalzen. Die Ferrocyanidlösung wird schliesslich zur Trockene verdampft, nach dem Auflösen des Rückstandes kann das Ferrocyanid leicht von theerigen und ähnlichen Verunreinigungen getrennt werden. Die klare Lösung wird dann zur Krystallisation eingedampft.

Auf der Versammlung englischer Gasfachmänner 1896 (Journ. Gasb. 1897, S. 18) berichtet Charles Hunt Näheres über dieses Verfahren. Danach resultirt eine Lösung von $Na_4 Fe Cy_6$, die in grossen Pfannen eingedampft, dann krystallisiren gelassen wurde. Die Krystallisation enthält 75% Ferrocyannatrium, welches zu jener Zeit (1896) für 73 Mark pro 100 kg verkäuflich war. Die Menge des so gewonnenen Nebenproductes schwankt bedeutend. Alle Versuche zeigen, dass Cyan hauptsächlich bei hoher Temperatur gebildet wird. Bei 800 bis 900° C. nur 8 g krystallisirtes $Na_4 Fe Cy_6$ pro 1 m^3 Gas, während bei 950° C. und höheren Temperaturen 56 bis 95 g erhalten wurden. Daraus geht hervor, dass geringe Cyanausbeute mit hoher NH_3-Ausbeute Hand in Hand geht und umgekehrt. Hunt hält die directe Cyangewinnung aus Gas billiger als alle anderen synthetischen Cyan-Erzeugungsmethoden.

Schilling's Journal für Gasb. 1894, S. 108, enthält einen Bericht über eine neue Methode der Cyangewinnung aus Gas von Wilton, die bei dem Gaswerke in Beckton

eingeführt ist. Danach wird eine Eisenoxydulsalzlösung in die Skrubber eingeführt, es resultirt eine Lösung von Ferrocyan-Ammonium, die weiter auf Berlinerblau gefällt wird.

1898 führte die „deutsche Continental-Gas-Gesellschaft in Dessau" in ihren Werken das Dr. Bueb'sche Verfahren der Cyangewinnung aus Leuchtgas (D. R. P. Nr. 112459) ein. Dasselbe beruht im Gegensatze zum Verfahren Foulis (der erst alles Ammoniak aus dem Gase entfernt und dann das Cyan mit Hilfe von Alkalien und Eisenoxydulsalzen auswäscht) darin, gerade das im Gase enthaltene Ammoniak mit zur Abscheidung des Cyans zu benützen. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dass das Gas, gleich nachdem der Theer aus demselben ausgeschieden wurde, in innige Berührung mit einer gesättigten Eisenvitriollösung gebracht wird. Es tritt eine starke Bindung des Cyans unter Zuhilfenahme des im Gase vorhandenen Ammoniaks ein, wobei sich eine Eisen-Cyan-Ammoniakverbindung bildet, welche in Form eines dünnen Schlammes den zur Cyanreinigung dienenden Apparat verlässt.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens hat sich der von der Berlin-Anhaltischen Maschinenfabrik nach Angabe von Herrn Dr. Bueb eigens gebaute Cyanwäscher sehr gut bewährt. Derselbe ist nach Art des Ammoniak-Standardwäschers gestaltet, wobei aber die Waschflüssigkeit nicht selbstthätig durch den Apparat läuft, sondern nach bestimmten Zeitabschnitten mittelst einer an dem Wäscher selbst angebrachten Pumpe von einer Kammer zur anderen gepumpt wird. Um hierbei das Gesetz des Gegenstromes zu wahren, wird die frische, in einem besonderen Mischgefässe angesetzte Eisenvitriollösung zuerst in die letzte der vier Waschkammern, von dieser alsdann in die vorhergehende und so fort bis zur ersten gepumpt. Der aus der ersten Waschkammer erhaltene fertige Cyanschlamm wird in einem schmiedeisernen Behälter oder einer besonderen Grube gesammelt und gelangt entweder von hier direct in Behälterwagen zur Versendung, oder er wird unter

Gewinnung des Ammoniaks nach einem weiter unten näher beschriebenen Verfahren eingedickt. Die Cyanwäscher werden in 5 Grössen mit 2 Doppelkammern ausgeführt. In den drei ersten Kammerabtheilen drehen sich Scheibenräder, welche, ähnlich wie bei den Ammoniak-Standardwäschern, mit waschenden, in herausnehmbaren Bündeln angeordneten Flächen versehen sind, während sich in dem letzten Abtheil des Wäschers ein Rührwerk befindet, um die in dieser Kammer sich bildenden Verdickungen unschädlich zu machen. Der Antrieb der Wäscher erfolgt durch Riemenscheiben oder durch eine angekuppelte Dampfmaschine.

Da in dem durch das Waschen des Gases mit Eisenvitriollösung gewonnenen Cyanschlamm noch erhebliche Mengen von Ammoniak enthalten sind, so kann es für manche Gasanstalten, welche eine eigene Ammoniakfabrik besitzen, wünschenswerth erscheinen, dieses Ammoniak auf der Gasanstalt zur Selbstverarbeitung zu behalten. In diesem Falle kann der Cyanschlamm auf der Gasanstalt selbst durch ein besonderes Verarbeitungsverfahren unter Gewinnung des Ammoniaks eingedickt werden.

Zu dem Zwecke wird der rohe Schlamm in einem mit Rührwerk versehenen Kocher mit directem Dampf abgekocht. Die übergehenden Gase strömen durch einen Kühler, wobei sich das in ihnen enthaltene freie Ammoniak in den niedergeschlagenen Wasserdämpfen löst, während die nicht flüchtig gebliebenen schwefelwasserstoffhältigen Dämpfe zur nächsten Esse oder, um sie unschädlich zu machen, durch einen Reiniger geleitet werden. Der im Kocher zurückbleibende abgekochte Schlamm wird aus demselben mittelst Luftdruckes durch eine Filterpresse gedrückt, wobei eine Trennung der schwefelsauren Ammoniaklösung und des unlöslichen Cyansalzes stattfindet. Erstere fliesst aus der Filterpresse ab. Sie kann da, wo bereits das Ammoniakwasser auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet wird, durch Eindampfen verstärkt und hierauf in den Sättigungskasten zur Darstellung von schwefelsaurem

Ammoniak abgelassen, oder aber direct auf Salz eingedampft werden. In der Presse bleibt das Cyansalz in Form von Blaukuchen, welche circa 30% Blau (= 44% $K_4 Fe Cy_6 . H_3O$) und 4% NH_3 enthalten, zurück und kann in Fässern oder Säcken verfrachtet werden.

Vorstehende Mittheilungen sind einem Berichte der Berlin-Anhalter-Maschinenbau-Actiengesellschaft entnommen, welcher der Bau der Apparate, die für dieses Verfahren nothwendig sind, übertragen wurde. Behufs Verwerthung des erzeugten Cyanschlammes müssen sich die betreffenden Gasanstalten mit der chemischen Fabrik Residua auseinandersetzen.

Dr. Bueb hat in zwei Vorträgen (Jahresversammlung deutscher Gas- und Wasserfachmänner, Cassel 1899, Mainz 1900) sein Verfahren näher erläutert, und seien daraus zur Vervollständigung noch einige Details herausgegriffen. Die concentrirte Eisenvitriollösung, die in die letzte Kammer des Cyanwäschers eingepumpt wird, spindelt circa 20° Beaumé (= 28% $Fe SO_4 7 H_2O$), sie kommt in der letzten Kammer mit einem fast cyanfreien Gase in Berührung, das aber H_2S und NH_3 enthält, mit diesen setzt sich nun das Eisensulfat zu Schwefeleisen und Ammonsulfat um. $Fe SO_4 + H_2S + 2 NH_3 = Fe S + (NH_4)_2 SO_4$. Das Schwefeleisen bleibt in der Ammonsulfatlösung suspendirt, gelangt dann mit Hilfe der Pumpe in die andere Kammer, wo die Bildung des Cyanschlammes vor sich geht, indem das dort vorhandene Cyanammon ($NH_4 CN$) mit dem Schwefeleisen zu einem unlöslichen Ferrocyanammon Doppelsalz ($[NH_4]_2 Fe Cy_6$ nach Dr. Bueb) zusammentritt, während Schwefelwasserstoff aus dem Schwefeleisen wieder frei wird und mit dem Gase weitergeht. Der fertige Schlamm, der den Cyanwäscher verlässt, ist gelb bis braun gefärbt und von theerartiger Consistenz. Als $K_4 Fe Cy_6 3 H_2O$ ausgedrückt enthält dieser Schlamm davon 18 bis 20% (= 12·2 bis 13·5% Blau) und 6 bis 7% Ammoniak. Dieser Ammoniakgehalt repräsentirt ungefähr ein Drittel des in der Gasfabrik überhaupt gewonnenen Ammoniaks. Will die Gasanstalt dasselbe

gewinnen, so muss das schon vorher erwähnte Aufkochen und Eindicken des Cyanschlammes stattfinden, wobei auch noch etwa vorhandene lösliche Cyanverbindungen quantitativ in das unlösliche Doppelsalz übergehen. Die Ausbeute bei diesem Verfahren (das 95% des Cyans zu gewinnen gestattet) hängt in erster Linie von der vergasten Kohlensorte ab.

Englische Kohlen liefern pro $1\,m^3$ $7-4\,g$ $K_4Fe\,Cy_6\,3\,H_2O$, Gemisch von englischer und oberschlesischer $5{\cdot}3\,g$, Gemisch von englischer und westfälischer $5{\cdot}6\,g$, oberschlesische Kohlen nur $4{\cdot}0\,g$. An Stelle der modificirten Standardwäscher kann man auch mit gutem Erfolge Ledigwäscher verwenden. Weiters arbeitet das Bueb'sche Verfahren um so vortheilhafter, je wärmer das Gas ist, weshalb nach Dr. Bueb die Apparateanordnung am besten folgende ist: Das aus dem Ofenhaus kommende Gas gelangt zuerst in die Luftkühler, dann noch mit einer Temperatur von 30 bis 40° C. in die Pelouze, hierauf in die Cyanwäscher, dann in den Wasserkühler und aus diesem in die Skrubberanlage, um die letzten Ammoniakreste daraus zu entfernen. Diese Anordnung ist auch zum Theile mit Rücksicht auf die ebenfalls nach Bueb zugleich mit dem Cyan durchgeführte Entfernung des Naphthaleïns aus dem Gase getroffen, indem der vergrössterte Cyanwäscher zwei Kammern enthält, die mit schwerem Theeröl (das mit einigen Procent Benzol versetzt ist) beschickt sind, und die das Gas vor der Cyanabscheidung behufs Naphthaleïnentfernung passirt.

Als indirecter Vortheil aller nassen Cyanabscheidungsverfahren muss es bezeichnet werden, dass die zur Schwefelabscheidung verwendete Masse, da kein Eisen mehr durch Cyan beansprucht wird, einen Schwefelgehalt (im trockenen Zustande) von 50 bis 60% aufweist.

Verarbeitung der Schlämme.

Diese kann, im Gegensatze zu den der Gasmassen, nur einfach sein, da man es mit einem reinen und concen-

trirten Producte zu thun hat. Man wird also mit Kalk oder einem kaustischen Alkali in geschlossenen Rührwerken den Cyanschlamm aufschliessen, das entweichende Ammoniak in Absorptionsapparaten zunutze machen, und die nach Abfiltriren des Eisenoxydulhydrates resultirende Lauge nach einer der schon bei den Gasmassen angegebenen Methode weiter verarbeiten.

TP
755
B64
ENGINEERING
[redacted]
Bössner, Franz
Die Verwerthung
PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET
UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY
[redacted]